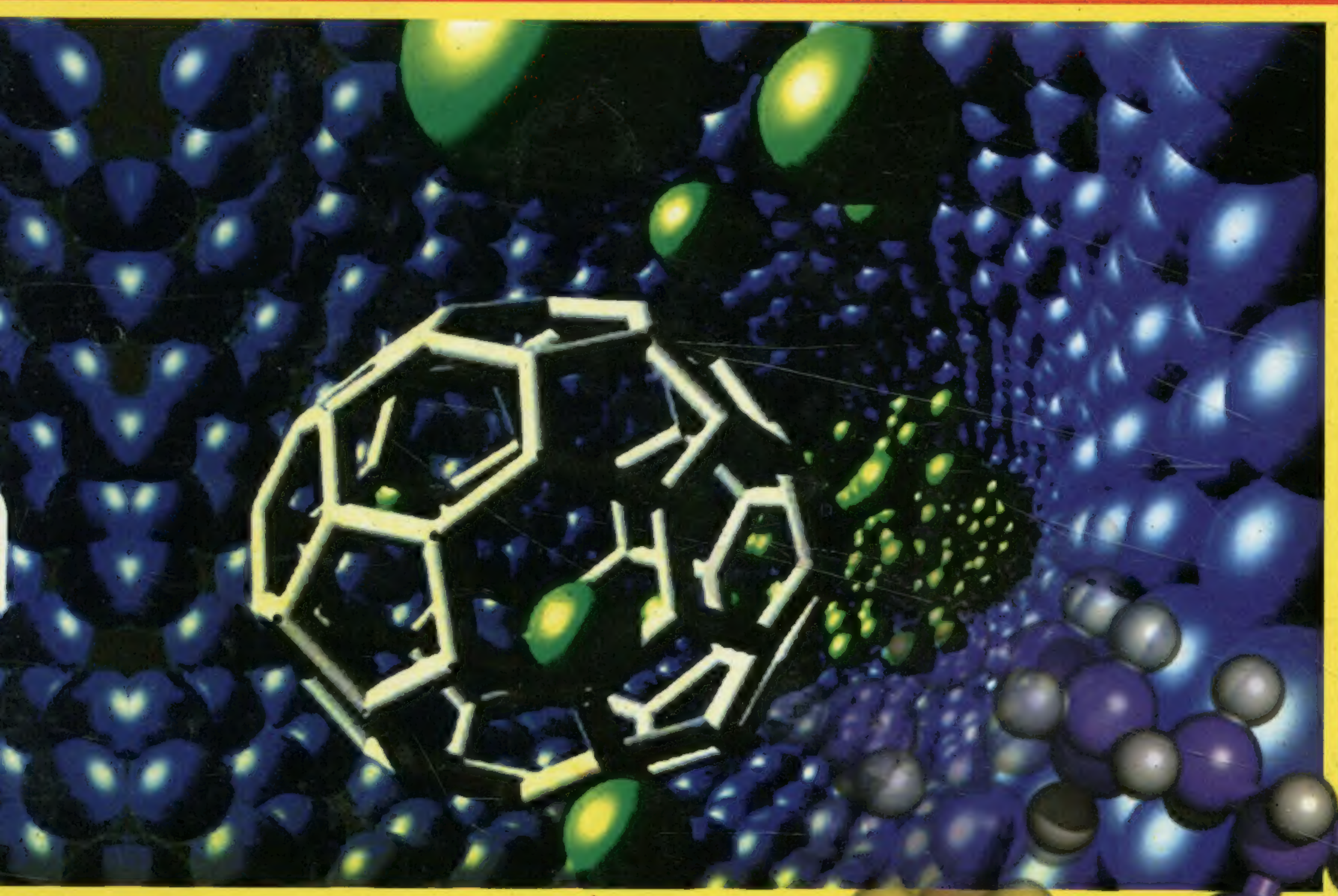


البوليمرات

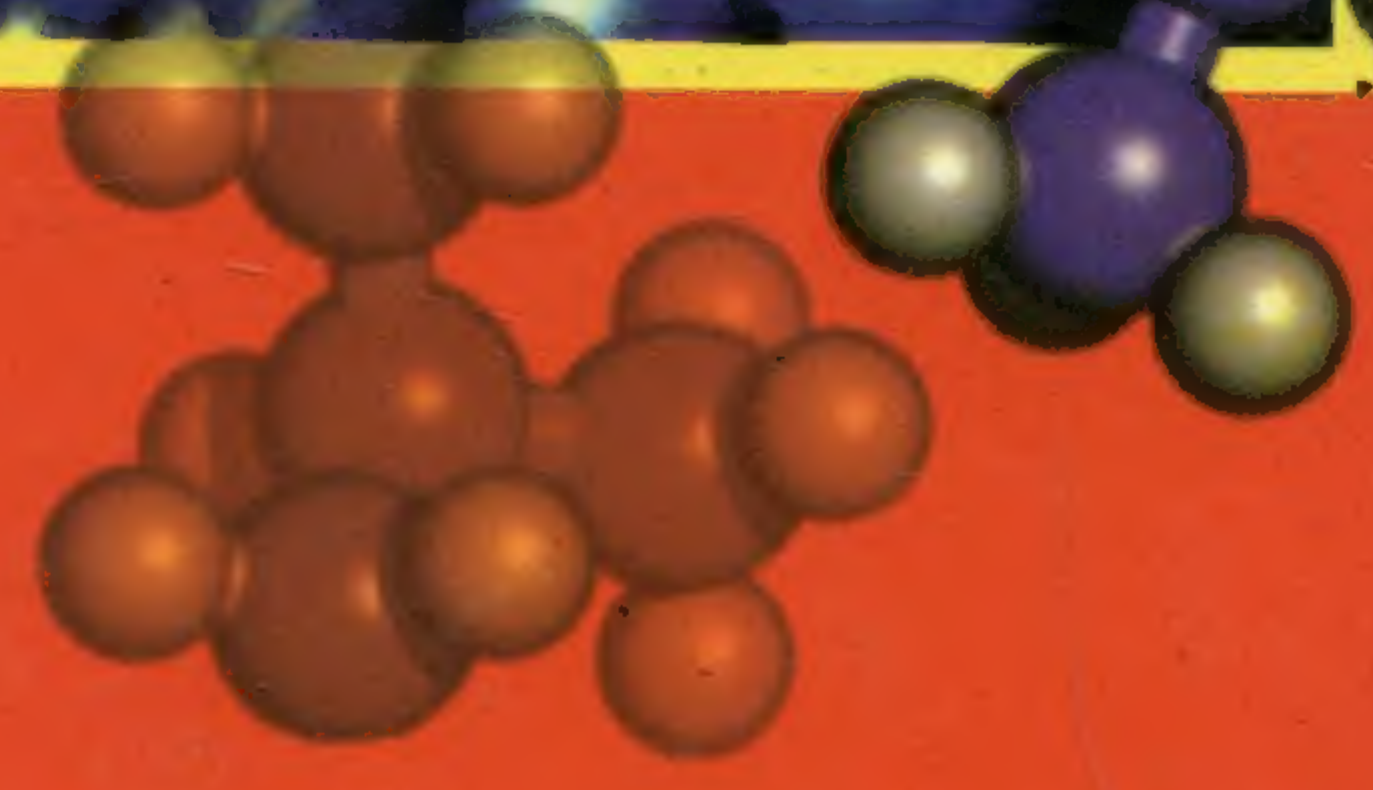
P O L Y M E R S

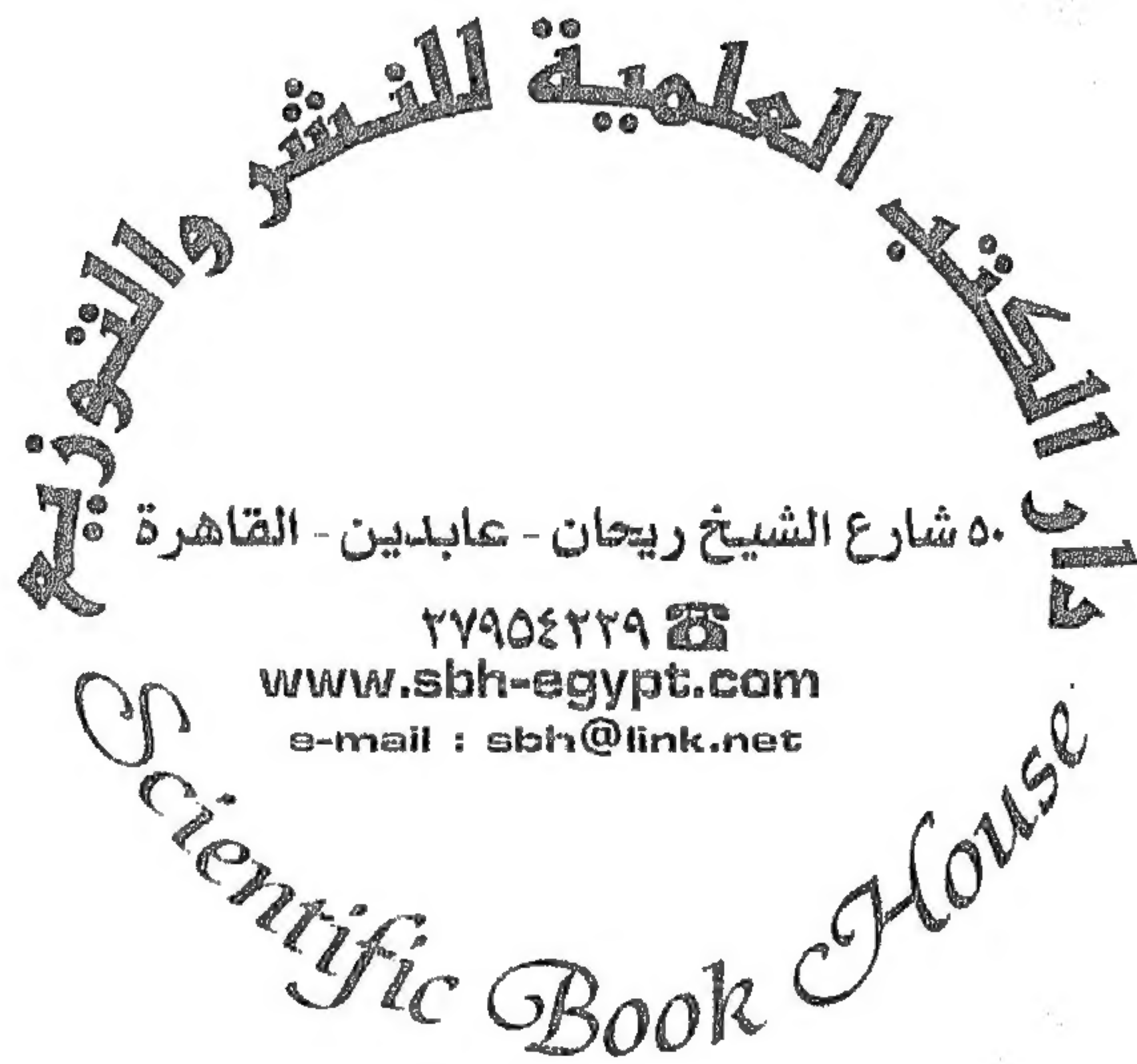
كيميائي / محمد إسماعيل عمر



كرم للكتاب

دار الكتب العلمية
للنشر والتوزيع
القاهرة







البوليمرات

إعداد الكيمياء

محمد اسماعيل عمر

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

دار الكتب المصرية

فهرسة أثناء النشر إعداد إدارة الشؤون الفنية

عمر ، محمد اسماعيل

البولميرات / إعداد محمد اسماعيل عمر - ط ١ . القاهرة : دار الكتب

العلمية للنشر والتوزيع ٢٠١٣ م

٥٩٢ ص ، ١٧ X ٣٢٤

تدمك : ٩٧٨-٩٧٧-٥٠٢٩-٩٧-٣

١ . البولميرات

أ . العنوان

٢٠١٣/٤٤٦٧

ديوى ٦٦٨.٤٢

رقم الايداع : ٢٠١٣/٤٤٦٧

تدمك : ٩٧٨-٩٧٧-٥٠٢٩-٩٧-٣

الطبعة الأولى

١٤٣٤ هـ - ٢٠١٣ م

© حقوق النشر والطبع والتوزيع محفوظة لدار الكتب العلمية للنشر والتوزيع - ٢٠١٣

لا يجوز نشر جزء من هذا الكتاب أو إعادة طبعه أو اختصاره بقصد الطباعة أو اختزان مادته العلمية أو نقله بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بالتصوير أو خلاف ذلك دون موافقة خطيه من الناشر مقدماً .

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ - ٢٧٩٤٨٦١٩ ☎

فاكس : ٢٧٩٢٨٩٨٠

لمزيد من المعلومات يرجى زيارة موقعنا على الإنترنت

www.sbhegypt.org

e-mail : sbh@link.net

كلمة إلى القارئ:

لا شك أن الانتشار الواسع في استخدام اللدائن أو ما يسمى بالبولىميرات، أحدث نقلة نوعية في عصرنا الحاضر، وجعله يتميز عن العصور الأخرى التي مر بها الإنسان منذ نشأته الأولى، إن سيطرة هذه المواد و دخولها جميع مجالات الحياة يجعلنا نتذكر مراحل الزمن المختلفة التي مر بها الإنسان. لقد مر الإنسان بعصور مختلفة بداية بالعصر الحجري وسمى بذلك لان الحجارة كانت المادة المتوفرة للإنسان للحصول على جميع أدواته وأغراضه، ثم انتقل الإنسان الى العصر الحديدي تلك الفترة التي بدأ فيها الإنسان يستعمل الحديد في حياته اليومية. و الآن نحن نعيش عصر جديد، فالكيميائيون قد أحدثوا ثورة في مجال صناعة البولىميرات. من الملامح الظاهرة لذلك أن قميصك مصنوع من البولى استر وحقيرة الملابس مصنوعة من البولى فينيل، وأكياس وزجاجات اللبن مصنوعة من البولى ايثيلين، كما أننا نسير على سجاجيد مصنوعة من البولى بروبيلين، ونجلس على أثاث مصنوع من البولى ستيرين، وسيارتنا تسير على إطارات مصنوعة من البولى ايزوبروبين، ناهيك عن أجهزة الكمبيوتر التي تتغذى باسطوانات مصنوعة من البولى أسيتات الفينيل المرنة، وما ذكر مجرد أمثلة بسيطة لما نتعامل معه في حياتنا اليومية من البولىميرات، وما خفى واستخدم في الأمور الأخرى أكثر وأعظم. و مما يدل على اكتساح البولىميرات للتقدم في هذا العصر أنها تستطيع منافسة الحديد. فالحديث يدور الآن حول سيارة مصنوعة بالكامل من البلاستيك، والطائرات التجارية بها أجزاء كبيرة من الهيكل مصنوعة من البولىميرات المتراكبة أحدها هو بولى ترنتال أميدالبارافينيلين وهذا البولىمر له قوة شد أعلى قليلاً من الحديد، إن هذا البولىمر له نسبة قوة إلى وزن تفوق الحديد ستة أضعاف ولكي نفهم هذه الميزة ونقدرها يجب أن نعلم أن خفض كيلوجرام واحد من وزن هيكل الطائرة يقلل من وزنها عند الإقلاع عشرة كيلوجرامات، وعليك أن تحسب التكاليف الأخرى التي يمكن توفيرها عندما يخفض وزن الهيكل عشرات الكيلوجرامات.، وقد أطلق عليه اسم تجارى وهو كفلار وهو الآن يستخدم في صناعة

أجزاء الذيل لأضخم الطائرات التجارية، ليس هذا فحسب بل إنه الآن يستخدم فى صناعة الدروع الواقية من الرصاص أيضاً. والآن دعنا نعود إلى تلك السيارة المصنوعة بالكامل من البلاستيك ونقول بالطبع إن خفض الوزن هو أساس محاولة بناء سيارة اقتصادية فى استهلاك الوقود وأقل تكلفة، كما يساعد على التخلص من مشكلة التآكل. ومن الجدير بالذكر أن ذلك لا يقتصر على هيكل السيارة فقط بل يتعداه إلى أجزاء رئيسية من محركاتها مثل محور التحويل فهو مصنع من البوليمرات المقواة بألياف صلبة. ، و لا أبالغ إذا قلت إن السيارات الأمريكية تحتوى على أكثر من خمسمائة كيلوجرام من البوليمرات (بلاستيك) بما فى ذلك الدهانات واللواصق والاطارات والمشحمت والمفروشات. . فليس هناك شئ من أدوات الاستخدام إلا ودخلت البوليمرات فى صناعته حتى الخيام المقاومة للأحتراق، و هى عبارة عن بوليمرات ذات فاعلية عالية فى مقاومة الحريق. و دخلت البوليمرات الآن فى صناعة البناء مثل هياكل الجسور وواجهات المباني والتكسيات الداخلية للمنازل وأسقفها، والأبواب والنوافذ، وفي بناء الملاعب الرياضية والمكاتب والكراسى، و فى صناعة التغليف، وصناعة الدواء، والأحذية، وجميع أنواع الملابس والأثاث و المفروشات وأغلفة الأدوات الكهربائية، وأدوات المطبخ وهياكل الأجهزة المنزلية ولعب الأطفال، وأدوات الزينة والأكياس ذات الاستخدامات المختلفة، وأرفف المكاتب والمطابخ، وفى تعبئة المياه وصناعة الأنابيب وغيرها. إن التقدم الكبير فى مجال الصناعات البتر وكيميائية فتح الباب على مصراعيه فى مجال صناعة البوليمرات وأحدث نقلة نوعية فى انتاجها و استخدامهما، وبالتالي تسويقها وتصديرها كمنتجات نهائية ذات عوائد مجزية مقارنة بالمواد الأولية، إن كلمة (بوليمر) لاتينية الأصل وهى مركبة من مقطعين هما بولى poly وتعنى متعدد و مر (mer) وتعنى جزء أو وحدة، لذلك pol-mer تعنى متعدد الأجزاء أو متعدد الوحدات، وأحد الخواص الهامة للكربون فى الكيمياء العضوية أنه يستطيع تكوين مركبات معينة، تستطيع الجزيئات المفردة لهذه المركبات ربط نفسها ببعض، وبالتالي تكوين سلسلة أو شبكة. وتسمى هذه العملية بلمرة وتسمى السلاسل أو الشبكات المتكونة بوليمرات، بينما يطلق على الجزئ المكون لها بالمونومير. وتوجد مجموعتان رئيسيتان لهذه المركبات: المجموعة التى يتم تصنيعها وتسمى البوليمرات الصناعية، والبوليمرات التى توجد بصورة طبيعية وتسمى بوليمرات حيوية. وبمجرد

الحصول على أول بوليمر بطريقة صناعية وهو البكالايت إتجهت صناعة البوليمرات نحو النمو بصورة كبيرة. ومن البوليمرات العضوية الشائعة الاستخدام بولى إيثيلين، البولى بروبيلين، النايلون، التيفلون أو، PTFE البولى إستر، البولى ميثيل ميثا أكريلات البلاستيك الشفاف، بولى فينيل كلوريد PVC. وكل هذه الأنواع عامة ولكن يوجد لكل منها تفرعات كثيرة بخواص فيزيائية مختلفة لإستخدامات مختلفة. وبتغيير ظروف عملية البلمرة يتغير التركيب الكيميائى للبوليمر الناتج وذلك بحدوث تعديلات في طول السلسلة، أو التفرع، أو الترتيبية. وعند البدء بمونومير واحد فإن البوليمر الناتج يكون متجانس. ويمكن استخدام أكثر من مونومير لإنتاج بوليمر مشترك. كما يمكن التحكم في درجة اتحاد مكونات البوليمر ببعضها البعض. وتعتمد الخواص الفيزيائية مثل الصلابة، الكثافة، قوة الشد، مقاومة الاحتكاك، مقاومة الحرارة، اللون على التركيب النهائى. المادة الوحيدة الأخرى التى يمكن أن ينتج منها بوليمرات هى السيليكون. والسليكونات إختلافات رئيسية عن البوليمرات الناتجة من الكربون، حيث أنه بخلاف الرابطة الأساسية فى البوليمرات الكربونية كربون-كربون، ترتبط ذرات السيليكون معا بطريقة غير مباشرة عن طريق روابط من الأكسجين. والآن تعد البوليمرات العضوية ذات أهمية بالغة فى حياة الإنسان إذ تدخل فى الوقت الحاضر فى مكونات غذائه وكسائه ومسكنه، فهو ينتفع من النشويات والسكريات والبروتينات فى الغذاء، ويستخدم القطن والصوف والحرير وجلود الحيوانات فى صنع الملابس، كما يستفيد من الخشب فى تشييد المسكن والأثاث ويستخدم المطاط والصمغ وغيرها من المواد التى لا تحصى فى أغراض شتى. وقد حلت بعض البوليمرات المحضرة صناعياً فى الآونة الأخيرة مكان المواد الطبيعية، وهذه تتميز بصفات ميكانيكية جيدة، كما تتميز برخص الثمن وتوفرها بشكل كبير. ويمكن الحصول على البوليمرات من مصدرين أساسيين هما:- البوليمرات الطبيعية وهى مركبات مصدرها إما نباتى أو حيوانى، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعى والأصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحرير الطبيعى وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية أو حيوانية، ومن المواد الغذائية التى تعد بوليمرات طبيعية النشا والبروتين والسلولوز.

-البوليمرات المحضرة وهى المواد التى غزت الأسواق العالمية حديثاً ومنها المواد البلاستيكية والمطاط والجلود الصناعية وأقمشة النايلون والبولى استر وبعض الاصباغ dyes و الطلائات الواقية وغيرها. وفى الآونة الأخيرة أخذت صناعة البوليمرات تدخل حتى فى عالم الإلكترونيات حتى دخلت فى تصنيع مصادر الطاقة للأجهزة الإلكترونية المحمولة نظراً لخفة وزنها ولمواصفاتها الأخرى الحسنة. وتعتبر البوليمرات الصناعية بوليمرات بسيطة نسبياً بالمقارنة مع البوليمرات الطبيعية وأقل فى التكلفة. وتتمتع البوليمرات بفضل الخصائص التى يتصف بها بناؤها الداخلى بمجموعة من الخواص تجعلها تختلف اختلافاً جوهرياً عن المواد الأخرى. ولقد أمكن تحضير عدد كبير من المواد المختلفة التى تتمتع بمجموعة متنوعة من الخواص توافق المواد الجديدة. ولاشك فى أن تطور دراسة البوليمرات فى المستقبل سيساعد على إعطاء فكرة أكثر دقة حول بناء وخواص هذه الفئة من المواد، وسيمهد الطريق لتطور دراسة البوليمرات فى المستقبل، وسوف يساعد على إعطاء طرق جديدة لتحضير مواد ذات خواص معلومة مقدماً، وبالتالي توسيع مجالات الاستعمال والأستخدام.

والكتاب يتعرض لأنواع البوليمرات المختلفة وطرق تحضيرها ويرتبط ذلك بالكثير من المعادلات الكيميائية المبسطة التى تشرح هذه التفاعلات وبعيداً عن المعادلات الكيميائية الأخرى البالغة التعقيد. ويمتزج فى الكتاب الجوانب النظرية بالجوانب التكنولوجية التطبيقية، كما يتعرض الكتاب للبوليمرات الحديثة وعلاقتها بمشاكل البيئة والطرق المقترحة لحل هذه المشكلات. و الكتاب يعد إضافة للمكتبة التكنولوجية الكيميائية العربية. والله ولى التوفيق.

كيميائى / محمد اسماعيل عمر

القاهرة 2012م



الفصل الأول

مقدمة في علم البوليمرات

تاريخ البوليمرات:

في عام 1897م قام هيلاري دي شارونيه ببناء أول مصنع لتصنيع الخيوط بناءً على السليولوز كمادة لإستبدال الحرير. وفي عام 1907 قام ليو بيكيلاند باختراع أول بوليمر تصنيعى سمي باكلايت نسبة إلى مكتشفة بيكيلاند. في عام 1922 كان هيرمان شباودينجر Hermann Staudinger وهو عالم ألماني له خبرة طويلة في دراسة المركبات الطبيعية مثل المطاط والسليولوز، أول من افترض أن البوليمرات تتكون من سلاسل طويلة من الذرات مرتبطة معاً برابطة تساهمية، وذلك على عكس الرأى السائد بأن هذه المركبات عبارة عن تجمعات من جزيئات صغيرة. كما أقترح شباودينجر أن هذه المركبات تتكون من جزيئات كبيرة تحتوى على أكثر من 10,000 ذرة، كما اقترح أيضاً تسمية هذه المركبات بالجزيئات الكبيرة. وقبل هذا كان العلماء يعتقدون أن البوليمرات إنما هي تجمعات للجزيئات الصغيرة، وهي تسمى غروانيات) مرتبطة معاً عن طريق قوى دقيقة غير معروفة). وقام هذا العالم بوضع تصور لتركيب بوليمرات المطاط مبنية على شكل وحدات متكررة من الأيزوبرين (ويشار إليها على أنها مونوميرات). وقد حصل شباودينجر على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1953م. كما اخترع والاس كاروثيرس أول مطاط تصنيعى أسماه نيوبرين عام 1931م والنايلون عام 1935م. وحصل بول فلورى على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1974 لعمله على شكل اللف العشوائى للبوليمرات. وكيمياء البوليمرات أو كيمياء الجزيئات الكبيرة علم متشعب يتعامل مع التصنيع الكيميائى والخواص الكيميائية للبوليمرات أو الجزيئات الكبيرة. اللدائن مثل البولى إيثيلين تعامل على أنها تفرع من البوليمرات التصنيعية التى لها شهرة تجارية. البوليمرات الحيوية مثل البروتينات هى أيضاً تفرع للبوليمرات وتوجد فى الطبيعة. يتم عمل البوليمرات عن طريق بلمرة المونوميرات. ويتم وصف البوليمر كيميائياً بدرجة البلمرة، وتوزيع الكتلة

المولية، الأنظمة، وتوزيع البوليمر التساهمي، وتفرع البوليمر، ومجموعة نهاية، و تشابك، وتبللر، وأيضاً بالخواص الحرارية مثل درجة الانتقال الزجاجية. البوليمرات في المحاليل لها خواص خاصة بالنظر إلى ذوبانيته، كثافته، تكتله. و تعد البوليمرات العضوية ذات أهمية بالغة في حياة الإنسان إذ تدخل في الوقت الحاضر في مكونات غذائه وكسائه ومسكنه، فهو ينتفع من النشويات والسكريات والبروتينات في الغذاء ويستخدم القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات في صنع الملابس، كما يستفيد من الخشب في تشييد المساكن والأثاث ويستخدم المطاط والصمغ وغيرها من المواد التي لا تحصى في أغراض شتى. وقد حلت بعض البوليمرات المحضرة صناعياً في الأونة الأخيرة مكان المواد الطبيعية وهذا ناتج عن التطور الهائل الذي حدث في الصناعات الكيماوية والقائمة على النفط ومشتقاته، وهذه تتميز بصفات ميكانيكية جيدة، كما تتميز برخص الثمن وتوفرها بشكل كبير، وقد تم استخدامها في صناعة الأدوات المنزلية والصناعات الحربية و المدنية، كالسيارات والطائرات والغواصات والأجهزة الكهربائية. ويعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات لم يعرف إلا بعد عام 1920م. والبوليمر Polymer كلمة يونانية تعنى عديد أو كثير أو تعنى عديد الحدود، وهو مصطلح عام يستخدم في الأساس لوصف جزيء طويل. وهذا الجزيء الطويل يتكون من وحدات بناء ووحدات متكررة مربوطين معاً عن طريق روابط كيميائية. وعملية تحويل هذه الوحدات إلى بوليمر تسمى بلمرة. ويسمى البوليمر في بعض الأحيان الجزيء العملاق (macromolecule) وهو جزيء لمركب كيميائي ويتمثل بوزن جزيئي عالي (10000:10 مليون) والجزيء على شكل سلسلة حلقاتها عبارة عن جزيئات لمركب بسيط ترتبط مع بعضها البعض بروابط تساهمية (covalent bonds). وهذه الوحدات تتكون من المونوميرات، وهي غالباً ما تكون جزيئات صغيرة ذات وزن جزيئي قليل. ويتميز جزيء هذا المركب بتركيب خاص يمكنه التفاعل مع جزيء آخر من نوعه، أو مع جزيء لمركب آخر و تحت ظروف مناسبة لتكوين سلسلة البوليمر. ويمكن أن تكون هذه المونوميرات متطابقة، أو مرتبطة بمجموعة كيميائية أو أكثر. هذه التغييرات التي تحدث في المونوميرات قد تؤثر في خواص



البوليمر مثل المرونة، قابلية الذوبان، أو قوة شد البوليمر. وتسمى الوحدة التركيبية أو البنائية التي يتكرر وجودها على طول سلسلة البوليمر بماكرو جزئ (وهي إما متشابهة أو مختلفة متكررة بشكل منتظم). مثال: لو أن (A) هو الوحدة البنائية فان الماكرو جزئ يكون على النحو التالي (---A-A-A-A-A-A---) هذه التغييرات يمكن أن تجعل البوليمر لة القدرة على أن يكون له التركيب المناسب، بدلاً من حدوث لف عشوائي Random Coil له. وقد تكون هذه المواد عضوية، أو غير عضوية، أو عضوية معدنية، وقد تكون طبيعية أو صناعية في أصلها. ويشار عادة إلى عدد الوحدات المتكررة Repeating Unit أو عدد الوحدات البنائية Structural Unit والتي هي في الواقع عدد المونوميرات المتحدة في سلسلة واحدة، يشار إليها بالمصطلح درجة البلمرة Degree Of Polymerization ويرمز لها بالرمز D_p أو X_n ولما كانت جزيئات البوليمر الواحد غير متساوية جميعاً في درجة البلمرة، لذلك يعبر عن درجة البلمرة بمعدل درجة البلمرة.

الوزن الجزيئي للبوليمر $X D_p =$ الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة.

عادة كلمة بوليمر تطلق للجزيئات التي يكون لها الوزن الجزيئي بضعة آلاف أو أكثر أو أقل. فهي تتكون من سلسلة خطية كالعمود الفقري والتفرعات التي تعرف بالقلادة.



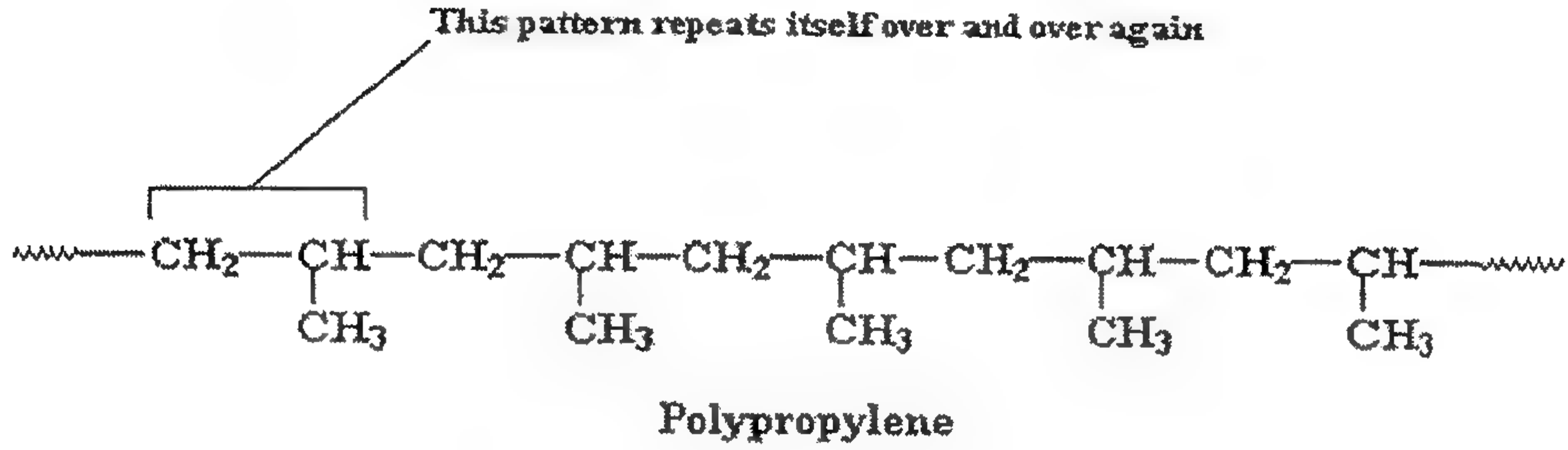
a linear polymer made of "A" atoms

These "A" atoms make up the backbone chain



The "B" atoms are pendant groups

فالبوليمر يحتوى على ذرات تكون مرتبة بشكل منتظم و تكرر نفسها بهذا الترتيب على طول السلسلة. على سبيل المثال بولى بروبيلين polypropylene يكون العمود الفقرى فيها مكون من ذرتين كربون تكرر نفسها مراراً وتكراراً.



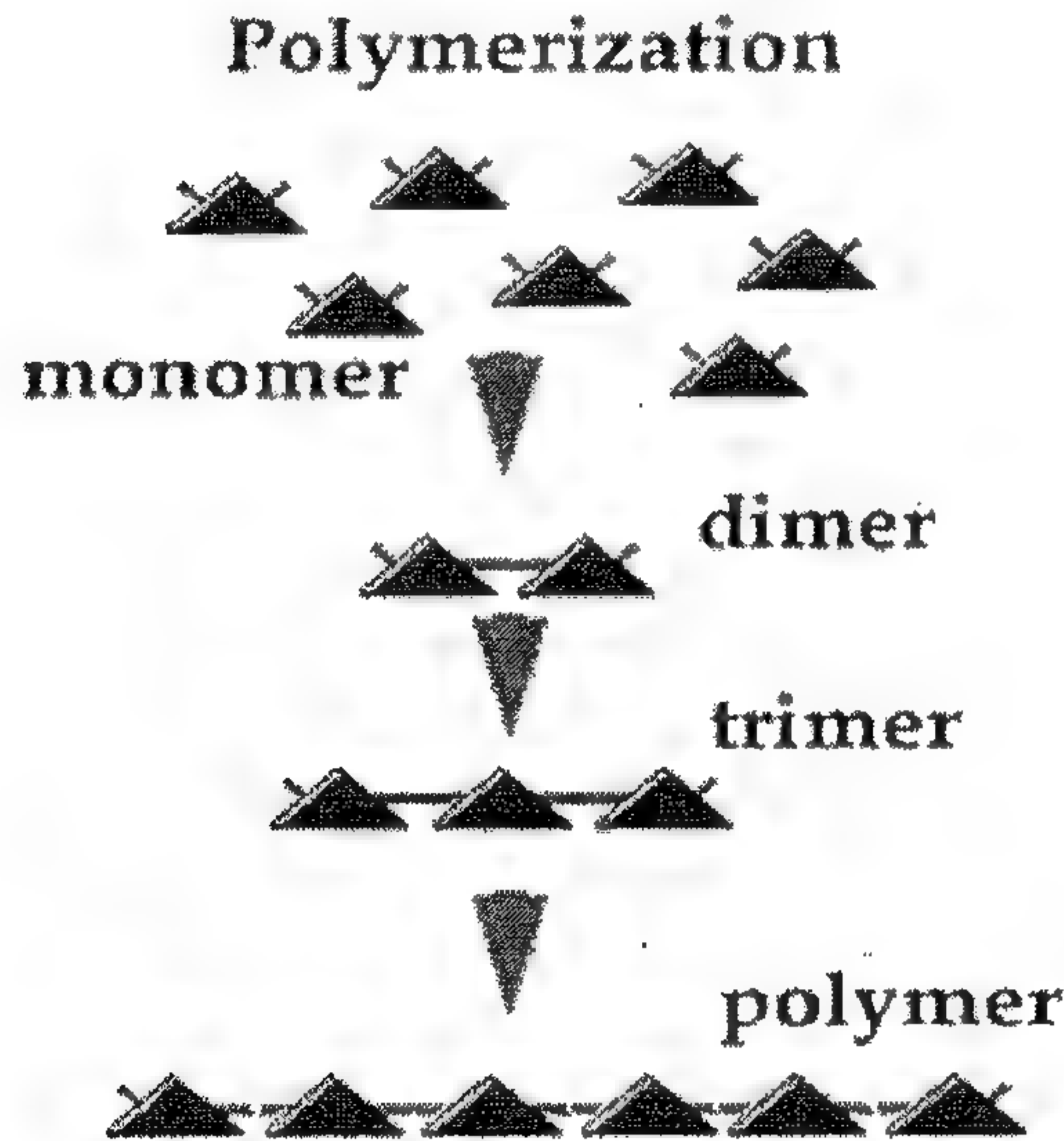
إن الوحدات البنائية المستخدمة فى تصنيع اللدائن عبارة عن جزيئات عضوية صغيرة تحتوى على الكربون بالإضافة إلى مواد أخرى - تستخرج عادة من البترول و الغاز الطبيعى ، كما يمكن أستخراجها من مواد عضوية أخرى كألياف الأخشاب و الذرة أو حتى قشور الموز! كل من هذه الجزيئات الصغيرة تعرف بالجزيئات - مونوميرات - لأنها قادرة على الارتباط مع جزيئات أخرى مكونة سلاسل طويلة تسمى البوليمرات ، يتم هذا الارتباط خلال تفاعلات كيميائية يطلق عليها البلمرة .

1 - يحتوى النفط الخام ، أى الغير مكرر والذى يتدفق من الأرض ، على المئات من الهيدروكربونات المختلفة إلى جانب كميات ضئيلة من معادن أخرى . وتكمن أهمية تكرير النفط فى صقل هذه المواد وتكسير الهيدروكربونات الكبيره إلى أخرى صغيرة .

2 - تستقبل المنشآت البتروكيميائية نفطاً مكرراً محتويماً على الجزيئات الصغيرة التى يحتاجها ومن ثم تتكون البوليمرات من خلال تفاعلات كيميائية معينة .

3 - تقوم مصانع اللدائن بشراء منتجات المنشآت البتروكيميائية النهائية - بوليمرات على شكل راتنج - وتضيف إليها مواد إضافية إما للتعديل أو للحصول على الصفات المرغوبة ، وبعد ذلك تشكل البوليمرات بطريقة أو بأخرى للحصول على المنتج النهائى من اللدائن .

كيف تصنع اللدائن : أولاً: يجب إيجاد الجزيء المناسب، جزيء كمركب الإثيلين يعتبر نقطة البداية للعديد من اللدائن. الإثيلين في الواقع مركب هيدروكربوني صغير يحتوى على أربع ذرات من الهيدروجين، و ذرتين من الكربون. تبدأ البلمرة عادة بتكوين الجزيئات باستخدام المحفزات وهى مواد كيميائية تساعد فى إتمام التفاعل دون إحداث أى تغير كيميائى دائم. وخلال التفاعل الكيميائى ترتبط مئات و الآف الجزيئات مع بعضها لتكون سلسلة البوليمر ولتنتج الملايين من سلاسل البوليمر فى الوقت نفسه. وتعرف كتلة البوليمر الناتجة بالراتنج ويباع الراتنج لمصانع اللدائن على شكل بودره فى الغالب أو على شكل حبيبات صغيره أو كرات. يضيف مصنع اللدائن الألوان ومواد إضافية أخرى تعمل على تعديل خصائص المادة أو المنتج المحتمل. أخيراً، يدخل الراتنج فى الكثير من المنتجات. واللدائن متنوعة فهناك لدائن صلبة، وأخرى مرنة شفافة أو ملونة، ولدائن تبدو مثل الجلد أو الخشب أو حتى المعادن. وتمتاز اللدائن بقابليتها للتشكيل خلال عملية إنتاجها. ويمكن تشكيل اللدائن فى أى شكل نريدة بدءاً من الشعر الخشن لفرشاة الأسنان وحتى الألياف الداخلة فى صناعة المنسوجات والسترات الواقية من الرصاص.



شكل (1) مراحل تحول المادة خلال إنتاج البوليمرات.

وقد أصبحت البوليمرات تلعب دوراً أساسياً وكتلياً في استخدامات الحياة اليومية، وذلك بسبب مجموعة خواصها الفريدة. فهي مواد أساسية في القطاعات الصناعية اليومية مثل المواد اللاصقة، ومواد البناء، والورق، والملابس، والألياف، واللدائن، والسيراميك، والخرسانة، والسائل البلوري، والمقاوم الضوئي. وهي مهمة في الهندسة، وعلم الأحياء، والطب، والحاسبات الإلكترونية، واستكشاف الفضاء، وصناعة الأدوات المنزلية والصناعات الحربية و المدنية كالسيارات والطائرات والغواصات والأجهزة الكهربائية والمواد الغذائية. والحقيقة أن معظم المادة التي نراها من حولنا - ماعدا الماء والمعادن - إنما تتألف من بوليمرات، فالأرض والصخور التي نمشي عليها والقرميد والخرسانة والأخشاب التي نستعملها في بناء بيوتنا والمنسوجات والجلود التي نصنع منها ملابسنا والأشجار والكائنات النباتية وأجسامنا بحد ذاتها، معظمها مؤلفة من بوليمرات. وتستخدم كلمة بلاستيك أو لدائن استخداماً خطأ للدلالة على البوليمرات، في حين أن البوليمرات تضم أصنافاً ضخمة من المواد التركيبية والطبيعية المتباينة في الخواص. ويمكن تصنيف البوليمرات طبقاً لمصادرها إلى ثلاثة أصناف كالتالي:

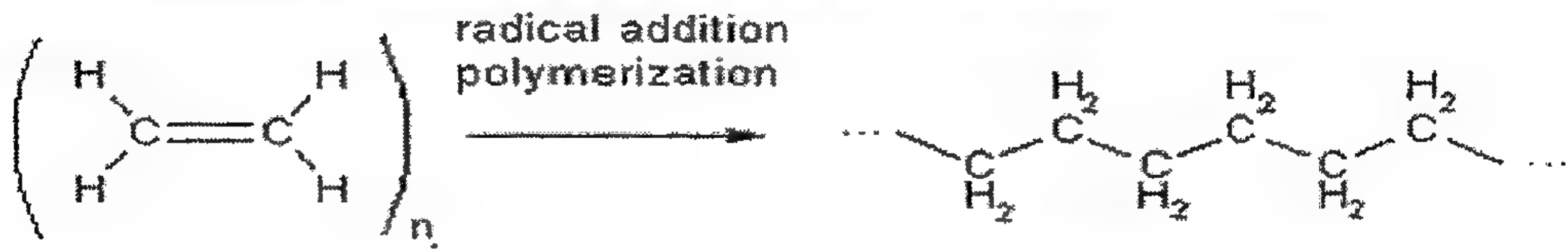
1 - البوليمرات الطبيعية Natural Polymers؛

وهي مركبات أو منتجات مصدرها إما نباتي أو حيواني، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعي والأصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحرير الطبيعي والبروتينات وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية. ومن المواد الغذائية التي تعد بوليمرات طبيعية النشا والبروتين والسلولوز.

2 - البوليمرات المحضرة (التخليقية) Synthetic Polymers.

وهي المواد التي غزت الأسواق العالمية حديثاً ومنها المواد البلاستيكية والمطاط والجلود الصناعية وأقمشة النايلون والبوليستر وبعض الأصباغ dyes و الطلائع الواقية وغيرها. وهي تشمل بشكل عام البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات الهامة صناعياً، وهي تشمل البلاستيكات

المختلفة والمطاط الصناعي والألياف الصناعية وغيرها. وفي الآونة الأخيرة أخذت صناعة البوليمرات تدخل في عالم الإلكترونيات وبشكل كبير حتى دخلت في تصنيع مصادر الطاقة للأجهزة الإلكترونية المحمولة نظراً لخفة وزنها ولمواصفاتها الأخرى الحسنة. وتعتبر البوليمرات الصناعية بوليمرات بسيطة نسبياً بالمقارنة مع البوليمرات الطبيعية وأقل في التكلفة. وتشمل البوليمرات الطبيعية غير العضوية الألماس، والجرافيت، والرمل، والأسبستوس، والعقيق، والصوان، والفلسبار (سيليكات الألومنيوم)، والميكا، والمرو، والتلك. وتشمل البوليمرات الطبيعية العضوية عديد السكريات مثل النشا، والسلولوز، والأحماض الأمينية، والبروتينات. وتشمل البوليمرات التركيبية غير العضوية نيتريد البورون، والخرسانة، والعديد من الموصلات الفائقة لدرجات الحرارة العالية، والعديد من الزجاجيات. وتمثل مركبات السيلوكسان Siloxanes أو عديد السيلوكسان البوليمرات التركيبية العضوية المعدنية. وتوفر البوليمرات التركيبية في استخدام الطاقة عند مقارنتها مع المعادن. فخفة وزنها تقلل من استهلاك الوقود في العربات والطائرات، وهي تفوق معظم المعادن عند قياس القوة نسبة إلى الوزن. وقد طورت البوليمرات فامتلكت خواصاً جيدة وأصبحت اقتصادية التصنيع، كما أمكن استخدامها للأغراض الهندسية فأصبحنا نستخدم التروس، والعجلات، والهياكل المصنعة من البوليمرات. وبالرغم من أن معظم البوليمرات تعتبر عضوية (أي أنها مبنية على سلسلة كربونية)، فإنه يوجد أيضاً بوليمرات غير عضوية، وغالباً ما تكون سلاسلها مبنية على أصل من السيليكون. ويغطي المصطلح بوليمر مدى واسع من الجزيئات، متضمناً أيضاً بعض المواد مثل البروتينات والخيوط التي لها قوة شد عالية مثل خيوط كيفلر. والأساس في التفريق بين البوليمرات والجزيئات الأخرى الكبيرة هو وجود الوحدات المتكررة (المونوميرات) في سلاسل البوليمر. ويحدث هذا خلال عملية البلمرة، والتي ترتبط فيها وحدات عديدة من المونوميرات معاً لتكوين سلسلة طويلة من البوليمر. فمثلاً، عملية تكون البولي إيثيلين تتضمن تشابك آلاف الوحدات من جزيئات الإيثيلين معاً لتكوين سلسلة لها الوحدات المتكررة CH_2 - :



3 - البوليمرات الطبيعية المحورة؛

تشتمل على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجرى عليها بعض التحويلات إما بتغيير تركيبها الكيميائي مثل إدخال مجموعات جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجموعات الفعالة الموجودة فيه، أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة خلاات السليولوز. ونترات السليولوز والقطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها. ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلاات السليولوز كمثال، إن السليولوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر كما أن تصنيعة صعب للغاية بشكلة الطبيعي وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية القوية الموجودة فيه والتي تقلل من ذوبانة وأنصهاره، ولكن عند تحويل عدد من مجموعات الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليولوز إلى استر الخلاات (في حدود ثلاثة مجموعات أو أقل) فإن خلاات السليولوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية، وبالتالي يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقائق بلاستيكية وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

تصنيف البوليمرات المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر؛

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية إلى ثلاثة أصناف رئيسية كالتالي:

أ- البوليمرات العضوية: تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية أو أنها ناتجة من مصدر عضوي، وهي أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة.

ب- البوليمرات الغير عضوية: تتكون هذه البوليمرات عادة من مركبات غير عضوية، وتمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعال المواد الكيميائية. وهناك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور

والسليكون والبورون . غير أن الاستخدامات الصناعية الخاصة بهذه البوليمر تعد محدودة حالياً فيما عدا بوليمرات السليكون والبولي سليكات (الأسبستوس) وبولي أوكسيد السليكون (الزجاج) وغيرها .

ج- البوليمرات العضوية- غير العضوية: يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحتوى على بعض العناصر المعدنية بالإضافة إلى وجود بعض المجموعات العضوية. وتمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة .

د- المواد اللاصقة والمواد الطلائية: تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية . ونوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لألتصاقها ، فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة ، لأن الألتصاق فى هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائى لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين . أما إذا كانت السطوح غير نفاذة مثل المعادن والزجاج وغيرها ففى هذه الحالة يجب أن يكون البوليمر محتوياً على مجموعات مستقطبة حتى تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي توجد بين المجموعات المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة . ومن أمثلة البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربى والصمغ الحيوانى والمطاط الطبيعى والألبومين والدكسترين والنشا وغيرها . أما أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كمواد لاصقة فهي: اللواصق الأكريلية- خلاط وبيوتيرات ونترات السليولوز- الأيوكسيدات- المطاط الصناعى - مطاط النيتريل ومطاط النيوبرين- بولى ايزوسيانات- راتنجات الميلامين فورمالدهيد أو الفينول فورمالدهيد أو اليوريا فورمالدهيد - بولى أميدات - بولى أسترات - بولى يوريثانات - بولى فاينيلات- بولى سليكونات .

كتابة الصيغة التركيبية للجزيئات البوليمرية الكبيرة:

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C} = \text{C} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{Y}}
 \begin{array}{c}
 \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \sim \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \sim \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2
 \end{array}
 \equiv
 \text{Z} \left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$$

ethylene
 polyethylene
condensed

a macromolecule
formula for HDPE

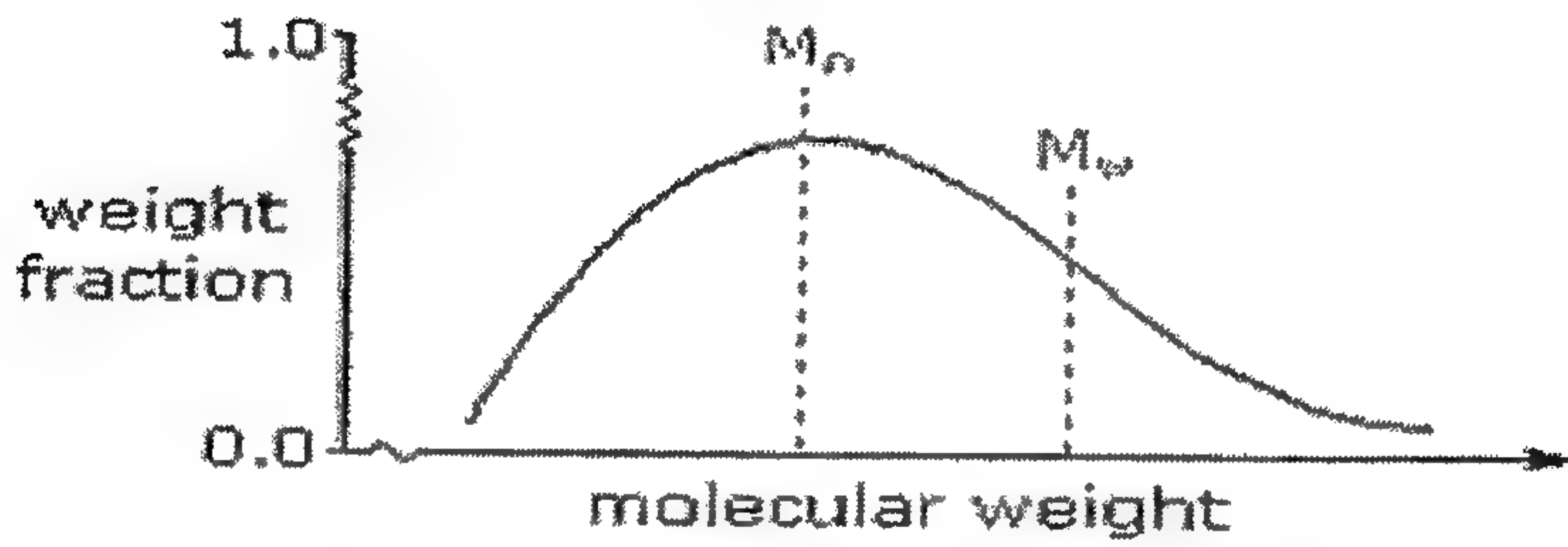
M_w = the weight average molecular weight يتم حسابة من توزيع كسر الوزن للجزيئات المختلفة الحجم. ونظراً لأن الجزيئات ذات الأحجام الكبيرة تزن أكثر من تلك الصغيرة الحجم لذا يكون الوزن الجزيئي M_w أكبر في قيمة من M_n . وحيث أن تشتت الوزن للجزيئات في العينة يكون ضيقاً لذا يمكن أن تساوى M_w قيمة M_n



$$M_n = \sum n_i M_i \quad n_i = \text{mole fraction of chains with molecular weight } M_i$$

$$M_w = \sum w_i M_i \quad w_i = \text{weight fraction of chains with molecular weight } M_i$$

note $w_i = \frac{n_i M_i}{M_n}$



M_n and M_w in a typical sample of polydispersed macromolecules

شكل رقم (2) مخطط لتوزيع الوزن الجزيئي للبولي إيثيلين.

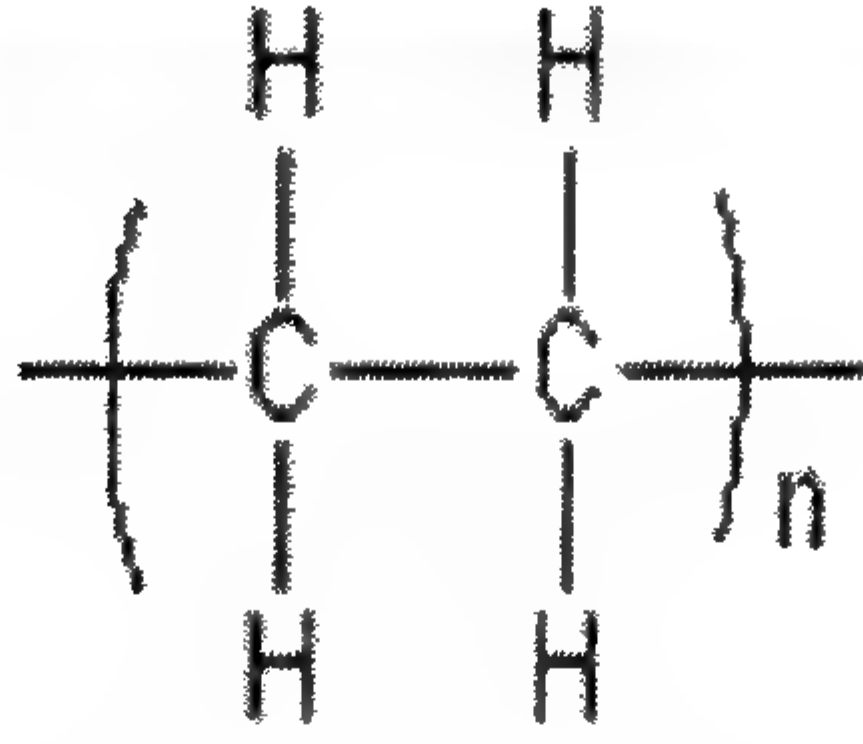
ومن الملاحظ أن العديد من المواد البوليمرية لها تركيبات مشابهة لسلسلة البولي إيثيلين . وتتكون البوليمرات بترباط مستقيم للأمام بترباط المونوميرات مع بعضها البعض ، بدون أكتساب أو فقد للمادة وتسمى بوليمرات الأضافة أو بوليمرات النمو المتسلسل . ويوضح الجدول التالي أهم بوليمرات الأضافة ومونوميراتها .

جدول (1)

الاستخدامات	الخصائص	اسم البوليمر
الشنط والأكياس	مادة صلبة لينة شمعية	بولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE)
لعب الأطفال - الزجاجات والجراكن - مجالات العزل الكهربى .	مادة صلبة شمعية شفافة	بولي إيثيلين عالى الكثافة (HDPE)
صناعة السجاد والادوات الهندسية وبعض الاستخدامات المشابهة لتلك الخاصة بالبولي إيثيلين .	تركيب أتاكتيك . مادة صلبة مرنة . تركيب ايزوتاكتيك مادة صلبة قوية .	بولي بروبيلين

اسم البوليمر	الخصائص	الاستخدامات
بولي فينيل كلوريد	مادة صلبة قوية	مواسير - أرضيات ...
بولي فينيلدين كلوريد	مادة صلبة كثيفة عالية درجة حرارة الانصهار.	أفلام - مفارش الكراسي
بولي ستيرين	مادة صلبة جاسئة راتنة تدوب في المذيبات العضوية.	لعب الأطفال (يستخدم الشكل الرغوي للعب).
بولي اكريلونيتريل	مادة صلبة عالية درجة الانصهار تدوب في المذيبات العضوية	البطاطين والملابس.
بولي تترافلوروايثيلين (التفلون)	مادة صلبة شفافة	أغطية كشافات الأضاءة وطاسات قلى الطعام.
بولي فينيل اسيتات	مادة صلبة لينة لزجة	دهانات اللاتكس - المواد اللاصقة.
سيس - بولي ايزوبرين	مادة صلبة لينة لزجة	يستلزم استعمالها إجراء عملية الفلكنة للمادة.
بولي كلوروبرين	مادة صلبة جاسئة مطاطية	المطاط التخليقي المقاوم للزيوت.

التسمية: نشأ وتطور علم البوليمرات في بيئة صناعية، ولذلك من الطبيعي أن نجد لكل بوليمر اسماً شائعاً، واسماً معتمداً على بنيته حدده الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية. وتعرف أغلب البوليمرات بالحروف الأولى من اسمها. مثلاً، عديد الأستيرين يرمز له PS من اسمه polystyrene، وABS الذي يسمى بولي ميثيل ميثاكريلات. وتستخدم العديد من الشركات أسماء تجارية للتعريف بمنتجاتها من البوليمرات. مثلاً، فورترل - بولي إستر هي ألياف بولي إيثيلين تيرفتالات أو ألياف PET. وقد يكون للبوليمر اسماً عاماً مثل الرايون، البولي إستر، والنايلون. وغالباً ما يتم تسمية البوليمرات على اسم المونوميرات المكونة للبوليمر، فمثلاً، يتم تمثيل البولي إيثيلين كالتالي:



ولأن البوليمرات غالباً ما يتم التفرقة بينها بالمونوميرات المكونة لها، فإن سلاسل البوليمرات في أى مادة لا يكون لها نفس الطول. وهذا بعكس الجزيئات الأخرى التي تتكون من عدد معين من الذرات، ويكون لكل جزيء وزن جزيء محدد. وتختلف أطوال سلاسل البوليمرات لأن السلاسل تنتهى بطريقة عشوائية خلال تطور عملية البلمرة. والبروتينات ما هى إلا أحماض أمينية فى شكل بوليمر يتكون من عدة مئات من أشكال المونوميرات التي تكون السلسلة، و التتابع الذى يتكون به البروتين يحدد خواصه ونشاطه. ولكن يوجد فى هذه البروتينات ما يسمى مناطق نشيطة، والتي تكون محاطة بما يعتقد بأنه مناطق تركيبية، والتي يكون دورها الأساسى هو إظهار هذه المنطقة / المناطق النشطة. وعلى ذلك فإن التتابع الأصيلي للحامض الأميني ليس له أهمية كبيرة، طالما أن هذه المناطق النشطة يمكن الوصول إليها بفاعلية. ، إن من يقومون بتصنيع البروتينات الحيوية والأحماض النووية يجب أن يكون لديهم عامل حفز (مادة تقوم بتسهيل أو تعجيل التفاعل). ومنذ الخمسينيات من القرن العشرين، كان للعوامل الحفازة (العوامل المساعدة) دور كبير فى تصنيع البوليمرات. وبوجود مزيد من التحكم فى تفاعلات البلمرة، فإنه يتم تصنيع بوليمرات ذات خصائص فريدة، مثل القدرة على إصدار ضوء ملون. . وللحصول على خصائص جيدة للبوليمر فإنه لابد من ضبط عدة عوامل لأن البوليمر يتكون فى الحقيقة من توزيعات من السلاسل بأطوال مختلفة، وكل سلسلة تتكون من حصيلة الوحدات التي تؤثر على خواص البوليمر. لقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون، فقد صنع ملابس من القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات، كما استخدم البوليمرات فى طعامه كالزيوت النباتية والشحوم الحيوانية واستعمل الراتنجات الطبيعية

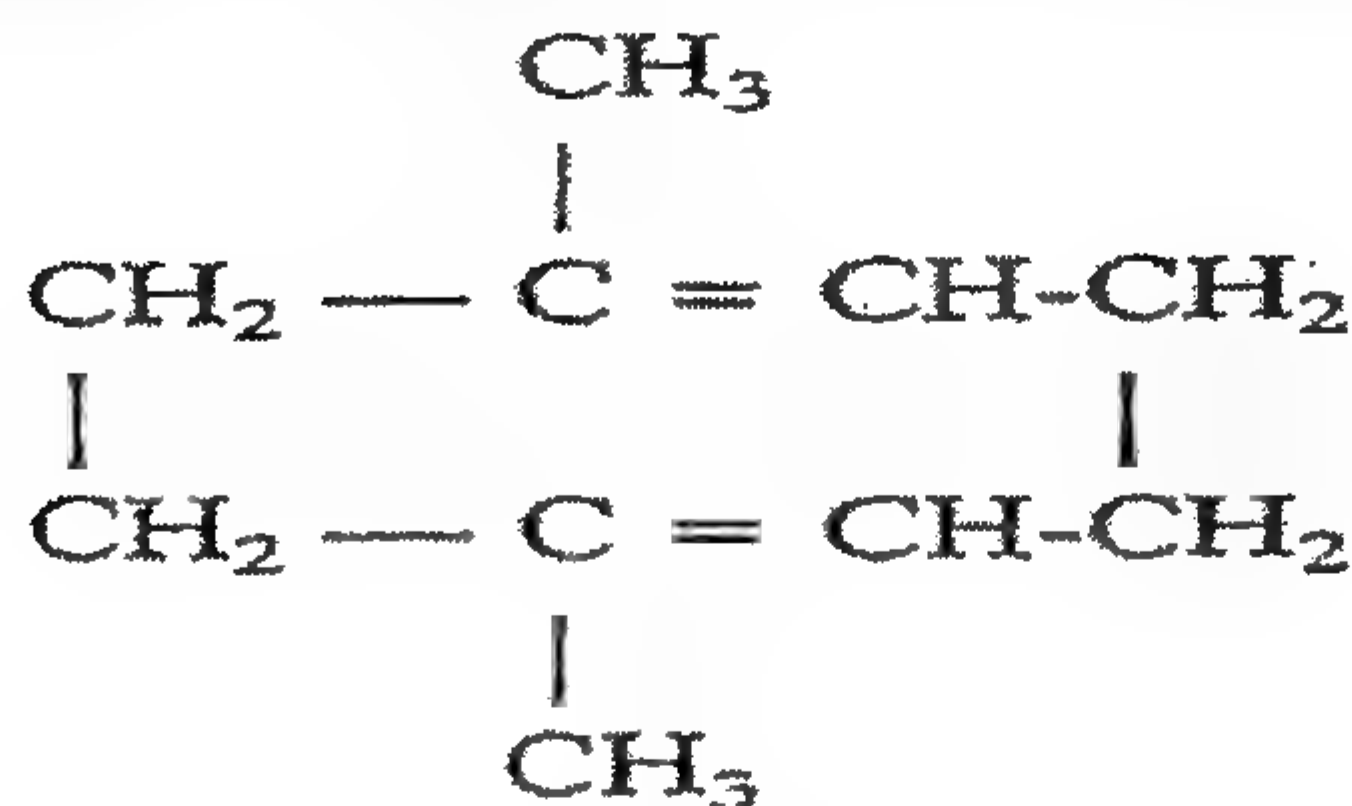
Resins كأصماغ ولواصق كالصمغ العربى والأصماغ الحيوانية والأسفلت الذى استخدم فى طلاء القوارب. ولقد صنفت البوليمرات فى القرن الثامن عشر ضمن الغرويات colloids لأن الحالة الغروية فى ذلك الوقت كانت معروفة بمثابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة. وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطيء أن معظم المواد تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام 1880م عندما اكتشف راؤولت وفانت هوف طرقاً لتعيين الوزن الجزيئى فقد عين بهذه الطرق الوزن الجزيئى للمطاط الطبيعى والنشا ونترات السليولوز، ووجد أنها تتراوح ما بين 10000 - 40000. وتعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التى أدت إلى الاعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة Macromolecules، ولم يتقبل العلماء فى ذلك العصر إمكانية وجود مثل هذه الأوزان الجزيئية الكبيرة واعتبروا أنها أوزان غير صحيحة، لأن قانون راؤولت لا ينطبق على حالات المحاليل الغروية. وبالتالي يمكن القول بأن من الأسباب التى دعت الكيميائيين فى ذلك العصر إلى رفض فكرة الجزيئات ذات الأوزان الكبيرة مايلى:

أ- لم يكن بالأمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية، لذلك اعتقد البعض أن المواد البوليمرية التى سميت بالجزيئات الكبيرة هى مواد غروية لا ينطبق على محاليل قانون راؤولت.

ب- فسر كبر وزنها الجزيئى على أساس تجمع فيزيائى للجزيئات الصغيرة، أى أن هذه المواد المعقدة تتركب من تجمع عدد كبير من جزيئات بسيطة فى صورة مركبات متجمعة ترتبط فيها الجزيئات البسيطة بروابط الجذب الثانوية، وقد اقترح أن حجم هذه المركبات المتجمعة تصل إلى حجم الجسيمات الغروية، فقد فسر مثلاً الوزن الجزيئى للمطاط الطبيعى، الذى عرف صيغته الكيميائية منذ عام 1826م، بأنه ناتج من تجمعات جزيئات الأيزوبرين ذات الصيغة التالية. C_6H_8



وقد أمكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعي، إما على هيئة تراكيب مستقيمة (وحدات مفتوحة)، أو على هيئة تراكيب حلقة لتكوين المادة الغروية ذات التركيب التالي:



وبعد أن نجح بعض الكيميائيين في تحضير بعض البوليمرات مثل البولي ستيرين، وبولي جلايكول الأثيلين، ومطاط الأيزوبرين، وبفضل جهود العالم ستودنجر نالت فرضية الجزيئات العملاقة تأييد الكثير من علماء الكيمياء. ولقد اقترح ستودنجر مايلي:

- أن هذه الجزيئات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة من ترابط العديد من الجزيئات الصغيرة بروابط تساهمية، كما أقترح صيغة بنائية للمطاط الطبيعي على شكل سلسلة طويلة متشابكة من وحدات المركب البسيط الأيزوبرين. ولقد قبل اقتراح ستودنجر في البداية لفكرة الجزيئات العملاقة باعتراضات شديدة، ولكن بعد التقدم الذي تم في تطوير استخدام أشعة إكس في الكشف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة، وكذلك في ابتكار طرق جديدة لتحديد الأوزان الجزيئية تأكد صحة اقتراح ستودنجر ومنح جائزة نوبل في الكيمياء عام 1953م تقديراً له عن الكشف عن هذه الجزيئات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات.

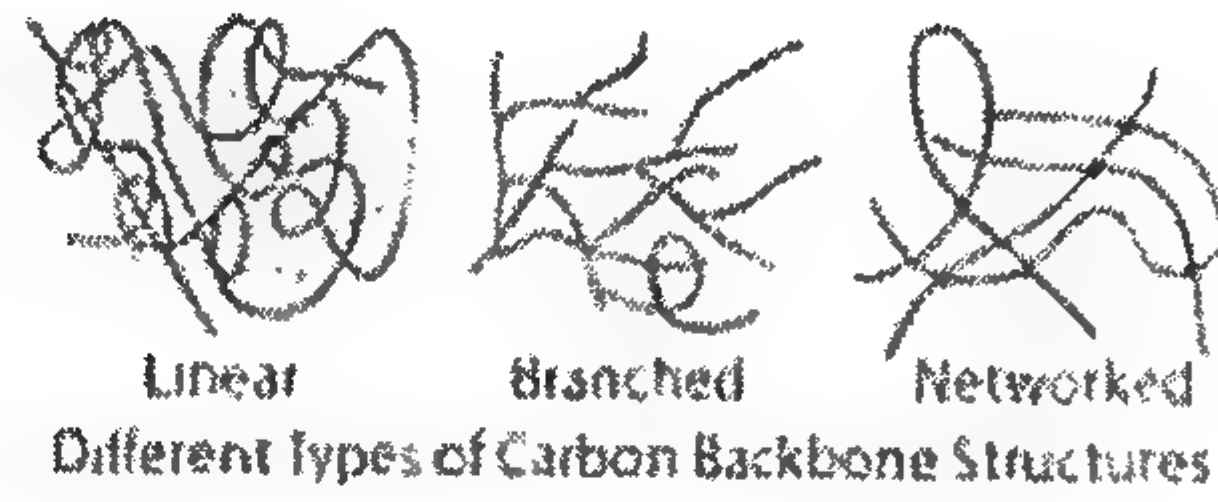


شكل (3) العالم شتودنجر

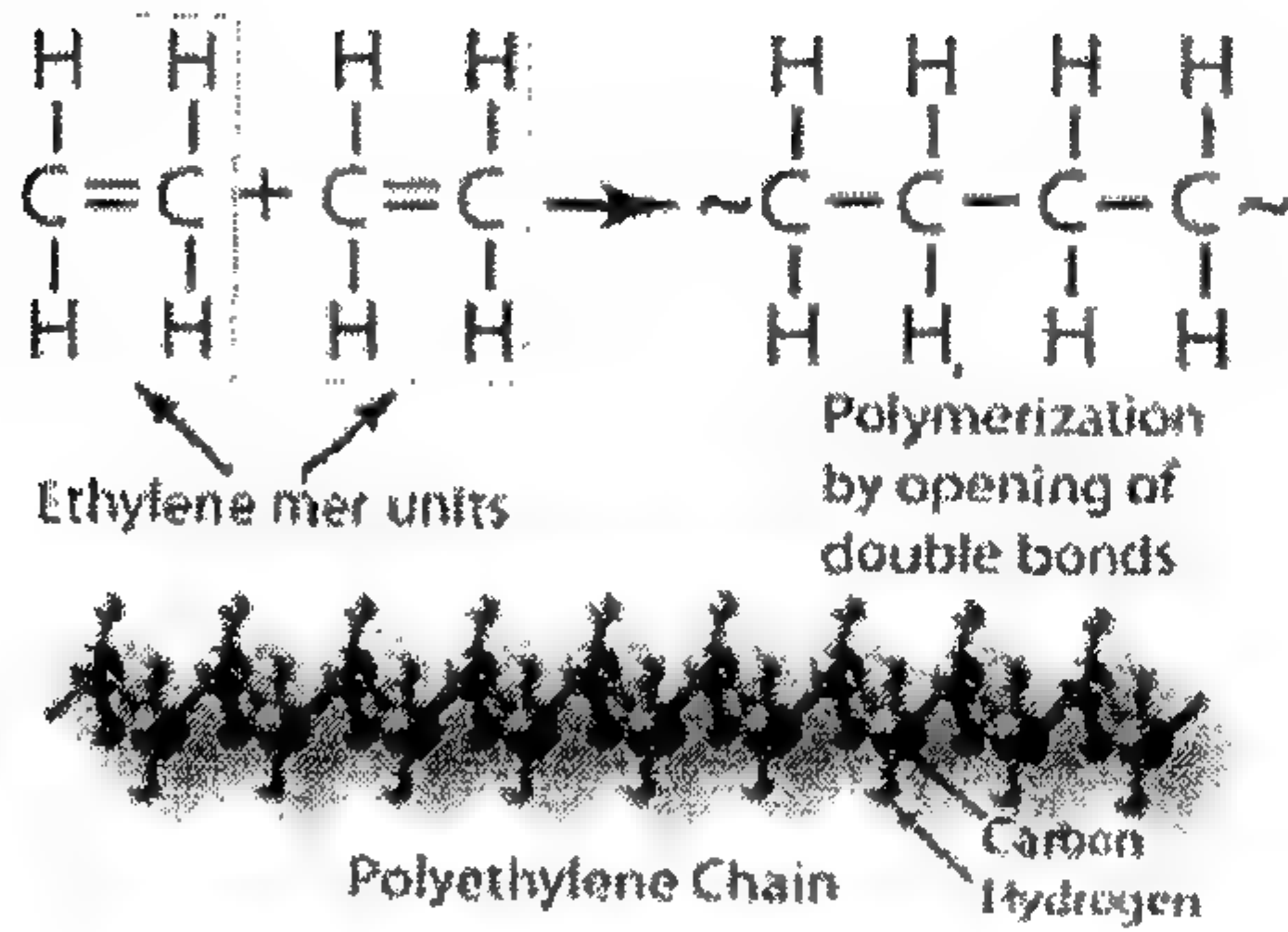
- وبعد ذلك تطورت الأبحاث الخاصة بدراسة البوليمرات من المصادر الطبيعية، وكذلك تصنيع البوليمرات الصناعية من كل حجم ونوع. وقد ساهم في دعم وأثبات فرضية الجزيئات الكبيرة كلاً من العالم الأمريكي كاروثرز عام 1929م الذي يعتبر رائداً في مجال تصنيع البوليمرات الصناعية حيث قام في عام 1929م بتحضير النايلون المعروف بإسم نايلون 66 وهو بوليمر البولى اميد (البولى هكسا ميثيلين اديب اميد) $\text{poly}(\text{hexamethylene adipamide})$ وهو يتكون من حامض الأديبيك ويرمز له بالصيغة التالية $\text{HOOC} - (\text{CH}_2) - \text{COOH}$ وهكسا ميثيلين داي امين $\text{hexamethylenediamine}$ ويرمز له بالصيغة الكيميائية التالية $(\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2)$.
- وأدى التطوير في أبحاث البوليمرات إلى تطوير التكنولوجيا واستخدامها في التطبيقات الصناعية، وانتشرت منذ الحرب العالمية الثانية الصناعات العديدة التي تعتمد على استخدام البوليمرات مثل صناعات البلاستيك والمطاط والبويات واللواصق والخشب الصناعي وغيرها. ومن الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة في نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعالة صعب لقلة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة، وقد اقترح ستودينجر عام 1925م بأنة لا يستوجب وجود مجاميع فعالة في نهاية السلاسل لغرض اشباع تكافؤات الذرة الأخيرة من السلسلة البوليمرية وأعتبر هذه المجاميع، حتى في حالة وجودها، غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطة بها، وقد اعتقد أيضاً بفكرة وجود التراكيب الحلقية الكبيرة حلاً لمشكلة المجاميع النهائية، وبقيت هذه الفكرة مقبولة لفترة من الزمن لغاية عام 1937م عندما وضع فلورى ميكانيكية للبلورة على أساس ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة. وللحصول على خصائص جيدة للبوليمر فإنه لابد من ضبط عديد من العوامل. وهذا لأن البوليمر يتكون في الحقيقة من توزيعات من السلاسل بأطوال مختلفة،



وكل سلسلة تتكون من حصة المونوميرات التي تؤثر على خواص البوليمر .
يمكن للبوليمرات أن تكون عضوية أو غير عضوية . والبوليمرات المعروفة غالباً
ما تكون البوليمرات عضوية مثل (البولي إيثيلين - البولي بروبيلين - البولي فينيل
كلوريد) . ولكن البوليمرات الغير عضوية هي التي تكون وحدة تركيبها الأساسية
(monomer) غير عضوية مثل السيليكون .



أنواع شبكات الملمرات



شكل رقم (4)

تتكون كثير من البوليمرات من مركبات هيدروكربونية (مكونة من الهيدروجين
والكربون) . هذه البوليمرات مكونة تحديداً من ذرات كربون مربوطة ببعض - واحدة
إلى أخرى - لتكوين سلاسل طويلة تسمى العمود الفقري للبوليمر . نظراً لطبيعة الكربون
ذرة واحدة أو أكثر يمكن أن ترتبط بكل ذرة الكربون في العمود الفقري . هناك بوليمرات
تحتوي على ذرات كربون وهيدروجين فقط مثل البولي إيثيلين والبولي بروبيلين والبولي
ستيرين . بولي فينيل كلوريد لديه ذرات كلور مرتبطة بكل ذرات الكربون على العمود .
بينما يحتوي التفلون على ذرات الفلور مرتبطة بذرات الكربون . هناك بوليمرات شائعة

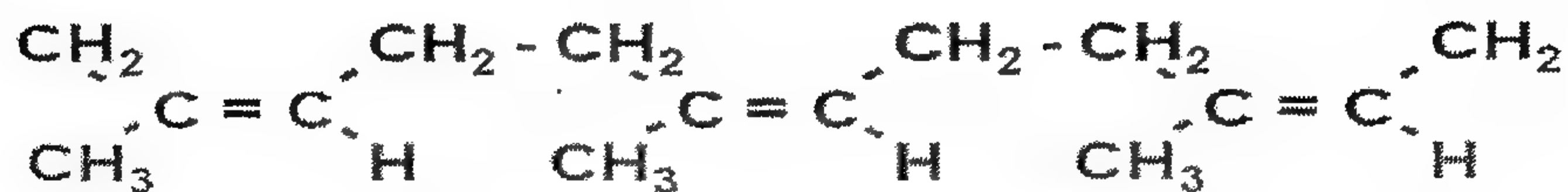
أخرى لديها أعمدة فقرية محتوية على عناصر غير الكربون . فالنايلون - مثلاً - لديه ذرات نيتروجين في الوحدة المتكررة في عموده الفقرى ، بينما تحوى البوليسترات والبولى كربونات ذرات أكسجين .

الترتيب الجزيئى للبوليمرات: هل رأيت - يوما- كيف تبدو مكرونة الأسباجيتى فى طبق الطعام؟ إنها تشبه البوليمرات الخطية عندما تفقد أى نوع من الترتيب (غير بلورية) . إن التحكم بعملية البلمرة وتبريد مصهور بوليمر ما بسرعة يمكن أن ينتج ترتيبا غير بلورى للبوليمر . ليس لدى الجزيئات غير البلورية ترتيب طويل المدى يسمح لسلاسل البوليمر بترتيب نفسها . البوليمرات غير البلورية شفافة بشكل عام . وهذه خاصية مهمة لبعض التطبيقات مثل تغليفات الأطعمة والنوافذ البلاستيكية والعدسات اللاصقة . ومن الواضح أن ليس كل البوليمرات شفافة حيث منها ما هو شبه شفاف أو معتم . هذه البوليمرات يمكن أن تكون بلورية . فى الترتيب البلورى تكون الذرات أو الأيونات أو الجزيئات - كما فى البوليمرات - مرتبة بأنماط متميزة . كما يحدث البناء البلورى فى ملح الطعام والأحجار الكريمة فإنه موجود فى اللدائن ، تتحكم عملية البلمرة بدرجة التبلور فى البوليمرات القابلة للتبلور . غير أن بعض البوليمرات لايمكنها التبلور إطلاقا . يحسن التبلور بعض الخواص مثل القوة والصلابة والمقاومة الكيميائية والثبات . ينتج العلماء والمهندسون مزيداً من المواد المفيدة من خلال التحكم فى التركيب الجزيئى الذى يؤثر على المنتج النهائى للبوليمر . يضيف المصنعون حشوات مختلفة ، وإضافات و تعزيزات إلى البوليمرات الأساسية لتحسينها .

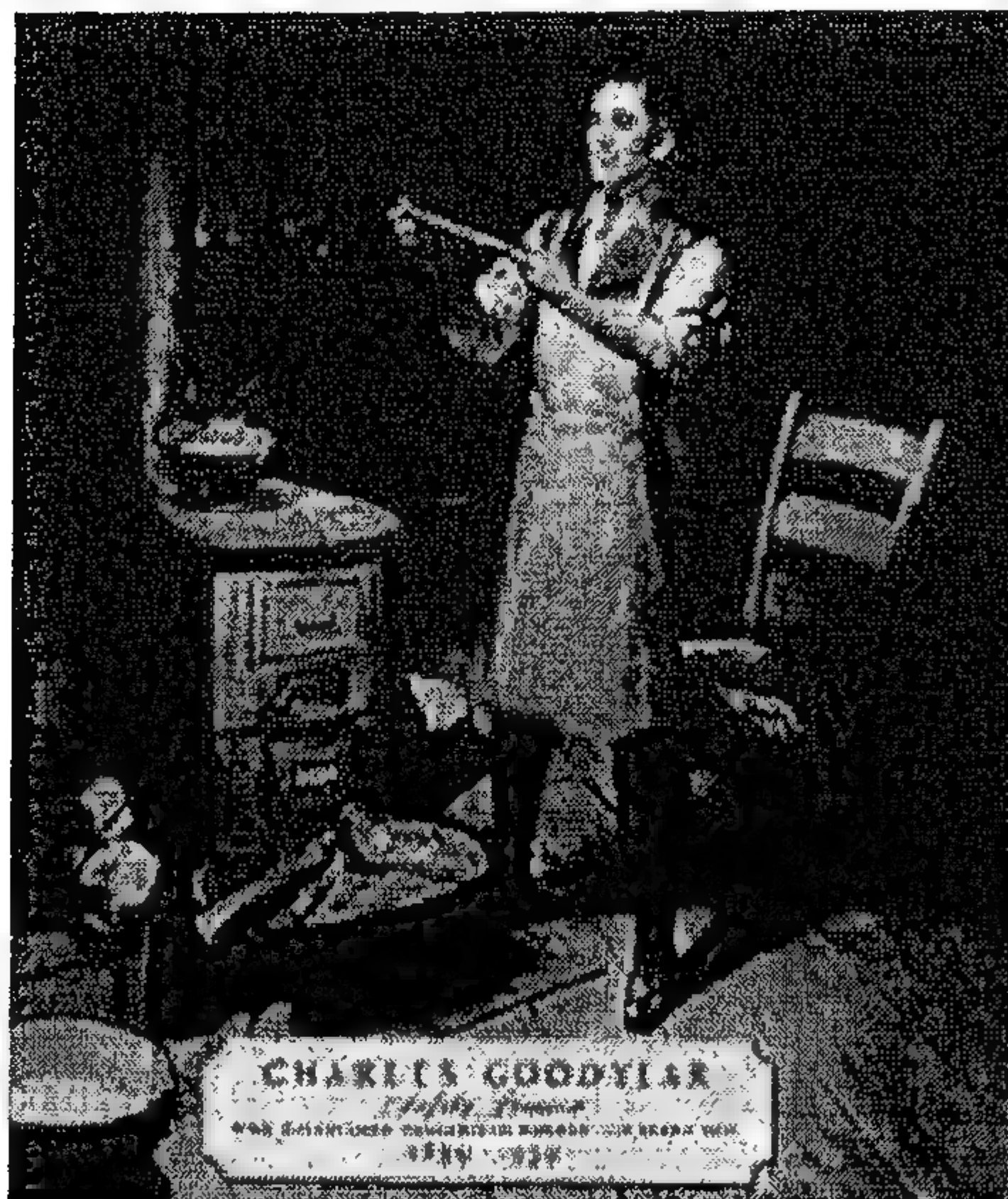
نبذة تاريخية عن استخدام البوليمرات فى الصناعة؛

1 - المطاط الطبيعى: يرجع استخدام المطاط الطبيعى إلى تاريخ قديم بدأ فى عام 1838م عندما استخدمت قطع من المطاط الطبيعى فى تصنيع قطع المحاة . وقد تم هذا حتى قبل أن يكتشف العالم تشارلز جودبير عملية فلكنة المطاط عام 1839م . وبعد اكتشاف عملية الفلكنة بعشر سنوات بدأت تظهر وتنتشر صناعات عديدة تعتمد على استخدام

المطاط المفلكن، وكذلك اكتشف تكوين الأيونيت أو المطاط القاسى عام 1851م.



تركيب المطاط الطبيعى (وحدات الأيزوبرين).



شكل (5) صورة لشارلز جودير

2 - نترات السليولوز؛ اكتشفت عام 1838م طريقة لمعالجة السليولوز بحامض النيتريك وانتاج مركب نترات السليولوز. وفى عام 1870م أمكن أنتاج هذا المركب بطريقة صناعية، وبعدها أكتشفت طريقة خلط نترات السليولوز بمركب الكامفور لأعطاء المادة التى عرفت بإسم الباعة (السليولويد celluloid)، وبعد ذلك اكتشف أن بوليمر نترات السليولوز يمكن أستخدامة فى العديد من الصناعات الأخرى، مثل صناعة قطن البارود (نترات السليولوز وهى احدى المواد المتفجرة)، والحرير الصناعى، وصناعة زجاج الأمان، وفى تصنيع بويات السيارات (الدوكو).

3 - خلاص السليولوز؛ اكتشفت فى عام 1856م طريقة انتاج السليولوز نتيجة تفاعل

السليولوز مع خليط من حامض الخليك المركز وانهيدريد حامض الخليك acetic anhydride. ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعياً حتى عام 1900م بعد أن توصل علماء الكيمياء إلى التكنولوجيا الخاصة بتحويله إلى ألياف صناعية.

4 - السليولوز المرسب: اكتشفت في عام 1859 م طريقة لأذابة السليولوز في مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية، وقد أمكن ترسيب السليولوز المذاب وحصلنا بذلك على نوع من الحرير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بحرير الكوبرامونيوم cuprammonium كما تطورت العملية التكنولوجية عام 1891م لإنتاج حرير الفسكوز.

5 - الفينول فورمالدهيد: يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، وقد اكتشف طريقة تصنيعة العالم الأمريكي بيكيلاند حيث وجد أن تفاعل مركب الفينول مع الفورمالدهايد يعطى مركباً معقداً سمي بالبكاليت نسبة إلى اسم مكتشفه، وقد استغل بوليمر البكاليت صناعياً عام 1907م في إنتاج أجهزة التليفون السوداء القديمة.



شكل (6) العالم بيكيلاند.

6 - البولي ستيرين: اكتشف هذا البوليمر عام 1900م بعد معرفة طريقة تحويل مركب الأستيرين إلى مركب معقد. وقد بدأ استغلال هذا البوليمر صناعياً في ألمانيا عام 1930م وفي الولايات المتحدة الأمريكية عام 1937م.

جدول رقم (2)

تاريخ انتاج البوليمرات القديمة والبوليمرات الصناعية الهامة.

تاريخ الإنتاج	اسم البوليمر	مسلسل
1777 - 1838	مطاط طبيعي (وفلكنة المطاط)	1
1838 - 1868	نترات السليولوز - سليولويد (الباعة)	2
1920	نترات السليولوز - سليولويد (الباعة) (الاستخدام في زجاج الأمان)	3
1856 - 1914	خلات السليولوز	4
1907	فينول فورمالدهيد (البكالييت)	5
1922 - 1937	بولي ستيرين	6
1927 - 1942	بولي فينيل كلوريد	7
1929 - 1938	بولي أميد (نايلون 66)	8
1929	يوريا فورمالدهيد	9
1931	بول اكريلات (بولي ميثيل ميثا أكريلات)	10
1936	بولي فينيل اسيتات وبولي فينيل الكحول	11
1937	بولي يوريثان	12
1939 - 1954	بولي ايثيلين منخفض الكثافة	13
1939	ميلاين فورمالدهيد	14
1941	بولي استر	15
1947	راتنجات الايبوكسي	16

تاريخ الإنتاج	اسم البوليمر	مسلسل
1957	بولي كربونات	17
1957	بولي إيثيلين خطي (عالي الكثافة)	18
1957	بولي بروبيلين	19
1962	بولي أميد عطري	20
1965	بولي أميدات	21

تعريف البوليمرات:

البوليمرات عبارة عن جزيئات ضخمة مكونة من إرتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة (مونوميرات).



شكل رقم (7) صورة بوليمر بولي بروبين - 1 سينديوتاكتيك

الاتجاهات المستقبلية للبوليمرات: المواد المبلعمة لديها امكانات هائلة لتطبيقات جديدة مثيرة في المستقبل. فقد جرى تطوير استخدامات البوليمرات في مجالات جديدة متنوعة كتوصيل وتخزين المعلومات و الحرارة والضوء، وفي التصنيع الغذائي والتعبئة والتغليف والسكن

والنقل. الأعداد الكبيرة من التطبيقات الحالية والمستقبلية أوجدت الحاجة الوطنية لأشخاص مدربين خصيصاً لإجراء البحث والتطوير في مجال علوم وهندسة البوليمرات.

تصنيف البوليمرات: يختلط لدى الكثيرين أنواع و أصناف البوليمر فمثلاً هنالك خلط بين البوليمرات الطبيعية و المتجانسة و البوليمرات المرنة، على أنها أنواع مختلفة حيث أن المطاط (مثلاً) يعتبر مثالاً لهذه الأصناف كلها، فينبغي أن نعرف أن البوليمرات تصنف على ستة أسس وهي :

1 - التصنيف المعتمد على مصادر البوليمر:

- (أ) البوليمرات الطبيعية. (ب) البوليمرات المحضرة (البوليمرات الصناعية)
- (ج) البوليمرات الطبيعية المحورة.

2 - التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر:

- (أ) البوليمرات العضوية. (ب) البوليمرات الغير عضوية.
- (ج) البوليمرات العضوية الغير عضوية.

3 - التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر :

- (أ) البوليمرات الخطية. (ب) البوليمرات المتفرعة. (ج) البوليمرات المتشابكة.

4 - التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات:

- (أ) البوليمرات المتجانسة. (ب) البوليمرات المشتركة. (ج) البوليمرات المركبة.
- (د) المخاليط البوليمرية

5 - التصنيف الكيميائي للبوليمرات المعتمد على ميكانيكية التفاعل:

- (أ) البوليمرات ذات النمو المتسلسل. (ب) البوليمرات ذات النمو الخطوي (التكثيف)

6 - التصنيف التكنولوجي للبوليمرات:

- (أ) البلاستيكات المتلينة بالحرارة (البلاستيك الحراري) thermoplastic :

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير الحرارة حيث تتحول إلى منصهرات، و عند خفض درجة الحرارة يسترجع المنصهر حالته الصلبة القوية (ويشبه

ذلك ما يحدث للشمع). تستغل هذه الخاصية في تصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات و يعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً مثل، PE، pp، ABS، ps، pvc، cpvc و غيرها.

(ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً: thermoset polymers

تعانى هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية، و تصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية صلبة و رديئة التوصيل للكهرباء و الحرارة (ويشبه ذلك ما يحدث للعجين عند تسخينه). و تستخدم كمواد عازلة للكهرباء و الحرارة مثل راتنجات الفينول فورمالدهيد، والميلامين فورمالدهيد، واليوريا فورمالدهيد، وبعض البولي استرات المتشابكة.

(ج) البوليمرات المرنة مطاطياً: elastomers

للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط صفات متميزة كالإستطالة elongation و قابليتها للتمدد و التقلص resilience.

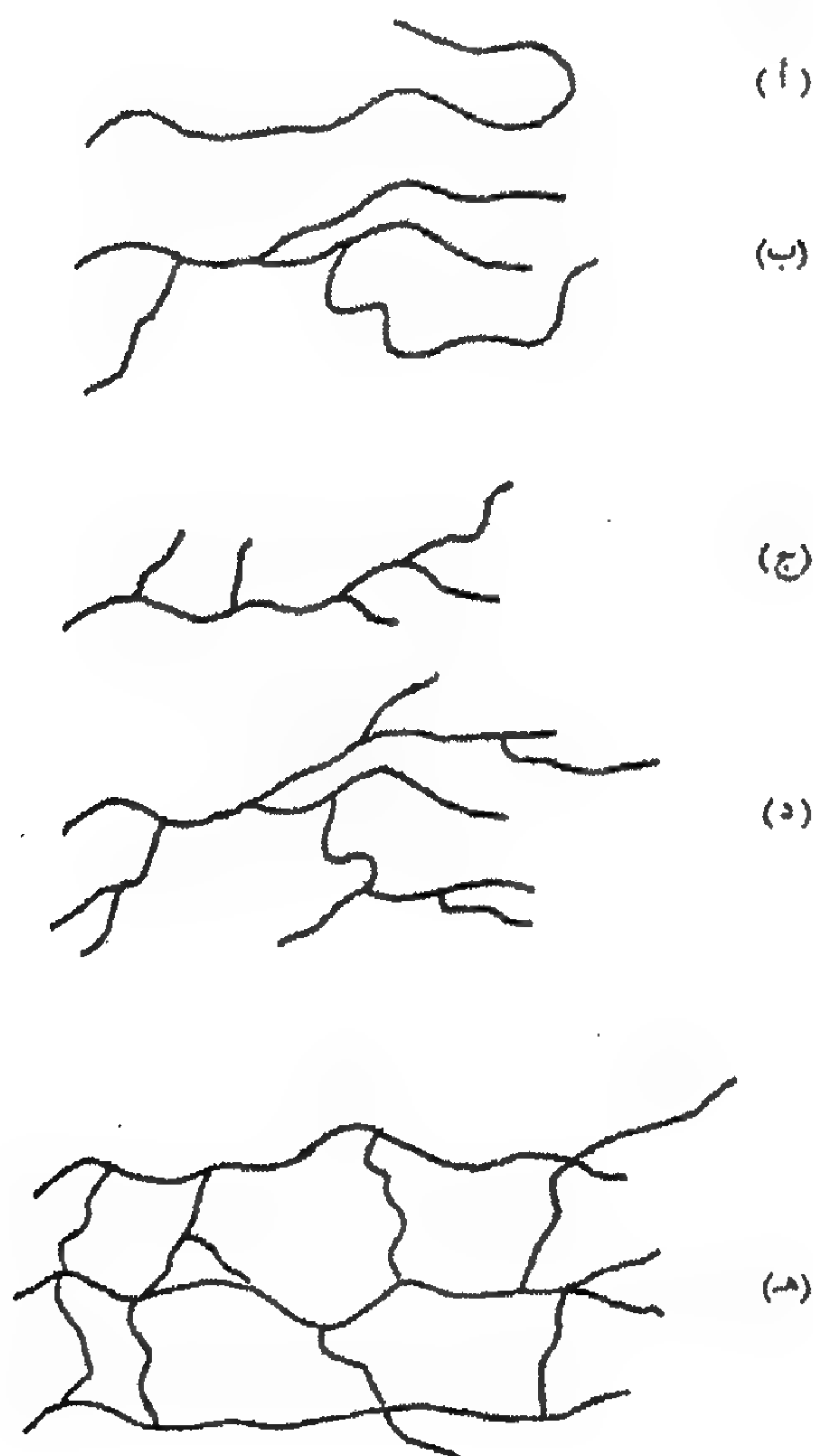
بعض التعاريف الأساسية:

1 - البوليمر: البوليمرات والتفاعلات العضوية :

أحد الخواص الهامة للكربون في الكيمياء العضوية أنه يستطيع تكوين مركبات معينة، تستطيع الجزيئات المفردة لهذه المركبات ربط نفسها ببعض، وبالتالي تكوين سلسلة أو شبكة. وتسمى هذه العملية بلمرة وتسمى السلاسل أو الشبكات المتكونة بوليمرات، بينما يطلق على الجزئ المكون لها بالمونومير. وتوجد مجموعتان رئيسيتان لهذه المركبات: المجموعة التي يتم تصنيعها وتسمى البوليمرات الصناعية، والبوليمرات التي توجد بصورة طبيعية وتسمى بوليمرات حيوية. وبمجرد الحصول على أول بوليمر بطريقة صناعية وهو الباكالايت، إتجهت صناعة البوليمرات نحو النمو بصورة كبيرة. ومن البوليمرات العضوية الشائعة الإستخدام البولي إيثيلين، البولي بروبيلين، النايلون، التيفلون أو PTFE، البولي إستر، البولي ميثيل ميثا أكريلات (البلاستيك الشفاف)، بولي فينيل كلوريد PVC. وكل هذه الأنواع عامة ولكن يوجد لكل منها تفرعات كثيرة

بخواص فيزيائية مختلفة لاستخدامات مختلفة. وبتغيير ظروف عملية البلمرة يتغير التركيب الكيميائي للبوليمر الناتج وذلك بحدوث تعديلات في طول السلسلة، أو التفرع، أو الترتيبية. وعند البدء بمونومير واحد فإن البوليمر الناتج يكون متجانس. ويمكن استخدام أكثر من مونومير لإنتاج بوليمر مشترك، كما يمكن التحكم في درجة اتحاد مكونات البوليمر ببعضها البعض. وتعتمد الخواص الفيزيائية مثل الصلابة، الكثافة، قوة الشد، مقاومة الاحتكاك، مقاومة الحرارة، اللون على التركيب النهائي. المادة الوحيدة الأخرى التي يمكن أن ينتج منها بوليمرات هي السيليكون. وللسليكونات إختلافات رئيسية عن البوليمرات الناتجة من الكربون، حيث أنه بخلاف الرابطة الأساسية في البوليمرات الكربونية كربون-كربون، ترتبط ذرات السيليكون معاً بطريقة غير مباشرة عن طريق روابط من الأكسجين. والمركبات العضوية غالباً ما تكون مرتبطة تساهمياً، وهذا يسمح بوجود الأشكال البنائية الفريدة مثل السلاسل الطويلة والحلقات. أما السبب لإستطاعة الكربون تكوين مثل التركيبات الفريدة والمركبات العديدة للكربون فهو إمكانية تكوين روابط تساهمية ثابتة مع بعضها. وبعكس المواد الغير عضوية، فإن المركبات العضوية تذوب، وتغلى، وتتأصل، وتتحلل تحت درجة حرارة قدرها 300م5. وتميل المركبات العضوية المتعادلة لأن تكون درجة ذوبانها أقل في الماء، وذلك بالمقارنة بعدد من الأملاح الغير عضوية، فيما عدا بعض المركبات مثل المركبات الأيونية العضوية والكحولات ذات الوزن الجزيئي المنخفض، الأحماض الكربوكسيلية حيث تتواجد رابطة هيدروجينية. وتميل المركبات العضوية للذوبان في المذيبات العضوية والتي غالباً ما تكون مواد نقية مثل الإيثر أو الإيثانول أو المخاليط مثل المذيبات البارافينية مثل الإيثرات البترولية المختلفة، أو أنواع عديدة من المخاليط الأروماتية النقية التي يتم الحصول عليها من تقطير البترول بالفصل الفيزيائي أو بالتحويل الكيميائي. وتعتمد الذوبانية في المذيبات المختلفة على نوع المذيب وعلى المجموعة الفعالة في حالة وجودها. ومثل الأملاح الغير عضوية يمكن للمركبات العضوية أن تكون بللورات. الخواص الفريدة للكربون في المركبات العضوية راجعة لأن تكافؤه لا يجب أن يؤخذ عادة من العناصر الأخرى، وعندما لا يتم، فإنه ينتج عن ذلك حالة تسمى إصطلاحاً بعدم التشبع. وفي هذه الحالة نتحدث عن الرابطة ثنائية أو ثلاثية بين ذرتي كربون. ويسمى التبادل الذي يحدث بين الرابطة الأحادية والرابطة

الثنائية في السلسلة بترافق الروابط المزدوجة. بينما يمثل البناء الأروماتي حالة خاصة والتي يحدث الترافق فيها في حلقة مقفولة. والبوليمر Polymer ويسمى أيضاً بالجزء العملاق macromolecule كلمة لاتينية تتكون من مقطعين بولي poly وتعني متعدد، ومير mer وتعني الجزء، أي أنها تعني متعدد الأجزاء. وجزئية البوليمر جزئية كبيرة يتراوح وزنها الجزيئي ما بين 10000 10,000,000 - وتتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بروابط كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي linear polymer، أو المتفرع، أو المتشابك، كما هو موضح بالشكل التالي:

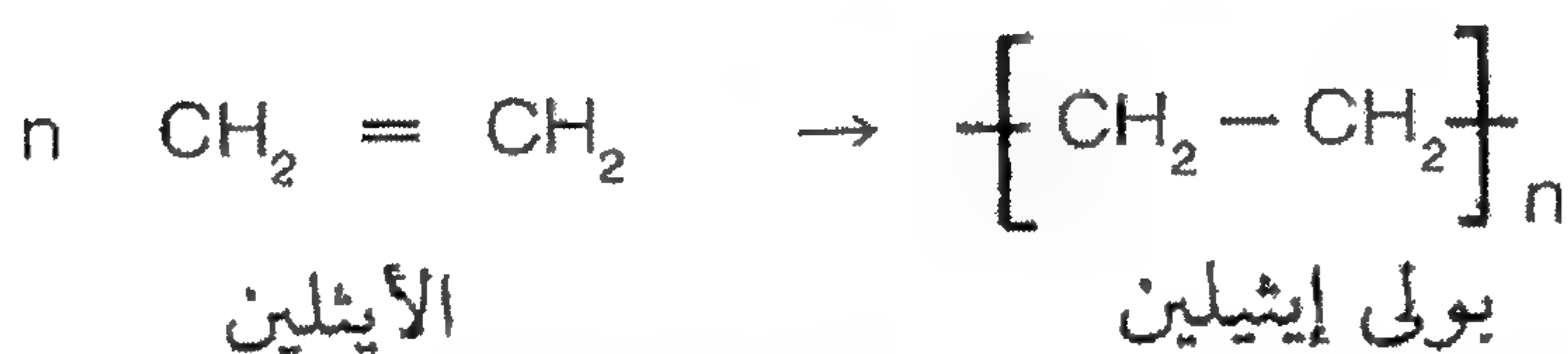


شكل رقم (8) مخطط يوضح أنواع مختلفة من السلاسل البوليمرية.

أ- بوليمر خطي. ب- بوليمر متفرع. ج- د- بوليمر متفرع هـ- بوليمر متشابك.

وأحياناً أخرى تكون الجزيئة متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع polymer branched، وقد تكون الفروع فى سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطى comb form، أو ذات تركيب سلمى ladder form، أو ذات شكل صليبي cruciform، وقد تختلف هذه التفرعات فى أطوالها، وقد تكون التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك.

2 - **المونومير**: تسمى الجزيئة البسيطة التي تبنى منها جزيئة البوليمر بالمونومير، وتسمى عملية ارتباط هذه الجزيئات البسيطة مع بعضها بعملية البلمرة. والمونومير مركب كيميائي بسيط منخفض الوزن الجزيئي يتميز بتركيب خاص يمكنه من التفاعل مع جزيء آخر من نفس نوعية، أو جزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر.



المؤنومير

3 - الوحدة التركيبية المتكررة: structural repeating unit

تتكون سلسلة جزيء البوليمر من وحدات تركيبية تسمى بالوحدات المتكررة، وهي تمثل الجزء التركيبي المتبقى من جزيء المونومير (أو المونوميرات) بعد تفاعلها لتكوين البوليمر، وتكون هذه الوحدات التركيبية مكافئة لجزيئة المونومير أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات.

4 - درجة البلمرة: Degree of Polymerization:

يرمز لها بالرمز DP وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة في سلسلة جزيء البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) وهي توضع في أسفل نهاية القوس الذي يحتوى على الوحدة التركيبية المتكررة. وكلما ازدادت درجة البلمرة لأي بوليمر كلما دل ذلك على

أن وزنة الجزيئى كبير . ويتم تحويل المونومير إلى لدائن فى عملية صناعية يتعرض فيها المونومير إلى درجة حرارة وضغط مناسبين وتحت تأثير مساعدات التفاعل catalysts يحدث ترابط لعدد من الجزيئات الغير مشبعة لتكوين جزيء طويل يسمى البوليمر الخطى ، وتسمى عملية تحويل المونومير إلى بوليمر بالبلمرة . وبزيادة طول الجزيء يمكن أن يتحول المونومير الغازى مثل الأيثيلين إلى سائل ومع استمرار التفاعل وزيادة طول الجزيء يتحول السائل إلى مادة جامدة . وتؤدى عملية البلمرة إلى زيادة درجة حرارة غليان السائل ودرجة انصهار الجامد .

أ- تفاعل البلمرة المتسلسل chain polymerization

المادة الخام المستخدمة فى هذه الطريقة عبارة عن مونومير غير مشبع التكافؤ مثل الأيثيلين الذى يحتوى على تكافؤ مزدوج غير مشبع . يتم فتح التكافؤ الغير مشبع بإستخدام عامل مساعد يسمى البادىء ، ومع تعريض الخام لدرجة حرارة وضغط مناسبين يتم تحويل كمية المونومير المستخدمة فى ثوان معدودة إلى جزيء طويل متعدد يسمى البوليمر .

ب - عملية البلمرة بالتدريج step- Reaction polymers

يتم فى هذه الطريقة وصل نوعين مختلفين من المونوميرات فى مجموعات قصيرة ، يلى ذلك تفاعل بلمرة ينتج عنه ناتج ثانوى منخفض الوزن الجزيئى مثل الماء . ويحتوى الجزيء المتعدد الناتج من تفاعل البلمرة أحياناً على روابط غير مشبعة يمكن ملئها بعملية إضافية تسمى الترابط العرضى (الصليبى) cross linking ينتج منها البوليمرات المترابطة عرضياً . ومثال للتفاعل بالتدريج تفاعل مونومير الهيكساميثيلين ديامين مع حامض الأديبيك لإنتاج البولى أميد المعروف بالنايلون 66 وينتج من التفاعل منتج ثانوى هو الماء . ومثال ثان للتفاعل بالتدريج هو تفاعل كحول الأيثيلين جليكول مع حامض المالىيك لإنتاج البولى أستر الذى يحتوى جزيئة على مواقع غير مشبعة تسمح بفرصة عالية لحدوث التشابك العرضى . ويمكن التحكم فى طول الجزيء بواسطة مدة التفاعل . وتقسم البوليمرات إلى نوعين رئيسيين هما:



أ- البوليمرات الخطية، Linear polymers

يعرف هذا النوع من البوليمر بالدائن الحرارية thermoplastics وتتميز بأنها تتعجن بتسخينها ويمكن تشكيلها وإعادة تشكيلها مرات عديدة. وتتكون البوليمرات الخطية من جزيئات خطية طويلة، وينتج الترابط بين الذرات داخل الجزيء الواحد من اشتراك ذرتين في بعض الإلكترونات وهو ما يسمى بالترابط المتكافئ covalent bond والذي يؤدي إلى خلق جزيء لة كيان مستقل عن الجزيئات الخطية يجب أن تتمتع بنوع ما من قوى الترابط البينية الثانوية حتى يمكن تكوين جسم متكامل من البلاستيك. وتنقسم قوى الترابط الثانوية إلى المصادر التالية:

- تضافر الجزيئات الطويلة وقوى الاحتكاك الناتجة من ذلك.
- قوى فان ديرفال والتي تصل إلى 13-6 كيلوجول/جزيء.
- ظهور جزيئات قطبية بقطبين أحدهما سالب والثاني موجب نتيجة لفقد أو اكتساب الإلكترونات.

بنيان البوليمرات الخطية: تنقسم البوليمرات الخطية إلى النوعيات التالية:

- 1 - بوليمرات متجانسة Homopolymers، يحتوى هذا النوع على نوع واحد فقط من البوليمر.
- 2 - بوليمرات مركبة copolymers، يحتوى هذا النوع على نوعين أو أكثر من البوليمرات يتم بلمرتها معاً بحيث يحدث بينها إتحاد كيميائي. أما طريقة ترتيب المونوميرات في الكوبوليمرات فهي كالتالي:



3 - سبائك (خلطات) بوليمرية؛ يحتوى هذا النوع على نوعين أو أكثر مخلوطين معاً (خلط فيزيائى) دون حدوث إتحاد كيميائى بينهما ، بحيث أن جزيئات البوليمر الخطية تتميز بطولها المتماذى فإن ذلك يجعلها تكتسب كثيراً من الملامح الفراغية والتي تؤدي إلى أشكال مختلفة من البنيان ، كما يكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. وهذا النوع من البوليمرات مألوف فى حقل الألياف الصناعية وغالباً ماتصنع الأنسجة من خليط بوليمرى مختلف، على سبيل المثال ، خلطات القطن والبولى أستر أو الصوف والأكريليك أو النايلون والقطن وغيرها ، وكذلك البولى ستيرين القابل للتمدد الذى يعتبر مزيج من البولى ستيرين والبولى بيوتادايين .

بنيان السبائك المتجانسة؛ أ- البنيان العشوائى (الزجاجى)؛

من أمثلة هذا البنيان بوليمر البولى إيثيلين والذى يعتبر من أبسط الجزيئات المتسلسلة. ولا تتواجد هذه الجزيئات فى الواقع فى خط مستقيم ، ولكن محور الجزيء الذى يتكون من ذرات كربون مترابطة أحادياً تلتف تدريجياً وتسمح بحدوث دوران حول محور الجزيء على شكل منحنى مبروم. وتتواجد هذه الجزيئات فى الواقع كخطوط متداخلة ومتعقدة مثل المكرونة الأسباجيتى ، وهذا الشكل من الجزيئات لا يمكن أن يكون بنيان منظم وعلية يسمى البنيان العشوائى .

ب- البنيان المرتب ordered structure؛ تتواجد البوليمرات المرتبة إما فى شكل خطى بسيط أو شكل خطى متفرع وتسمى أيضاً الجزيئات المرتبة .

ب - 1 - بوليمرات خطية بسيطة؛ مثال لهذا الشكل الخطى البسيط البولى إيثيلين عالى الكثافة ، وهو فى حال تعرضه لقوى شد تستقيم جزيئاته. ومن أمثلة البوليمرات الأخرى الخطية البسيطة والتي لا توجد لها تفرعات: البولى إيثيلين منخفض الكثافة ، أو البولى إيثيلين الخطى منخفض الكثافة ، والبولى تترافلوروايثيلين .



ب - 2 - بوليمرات متفرعة: يمكن في البوليمرات المتفرعة إحلال بعض ذرات الهيدروجين بذرات عناصر أخرى مثل الكلور أو الفلور، والتي تساعد على الأقلال من قابلية احتراق البوليمر، أو يمكن إحلال ذرات الهيدروجين بجزيئات راديكالية. وتنقسم البوليمرات المتفرعة إلى عدة أنواع طبقاً لتوزيع التفرعات:

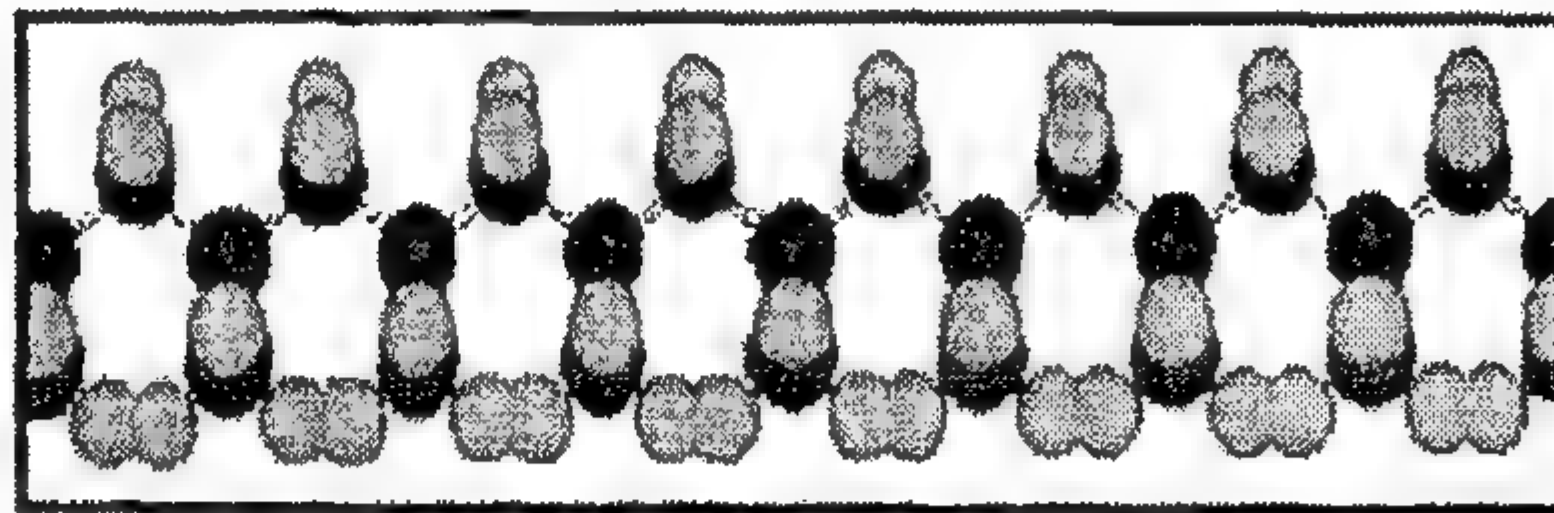
تفرع عشوائي Atactic - ترتيب أحادي الجانب isotactic - تفرع تبادلي على الجانبين syndiotactic. وتتمتع هذه البوليمرات المتفرعة بكثافة أعلى ودرجة أنصهار أعلى من البوليمرات البسيطة الخطية وذلك طبقاً للترتيب الآتي:

أتاكتيك > ايزوتاكتيك > سينديوتاكتيك.

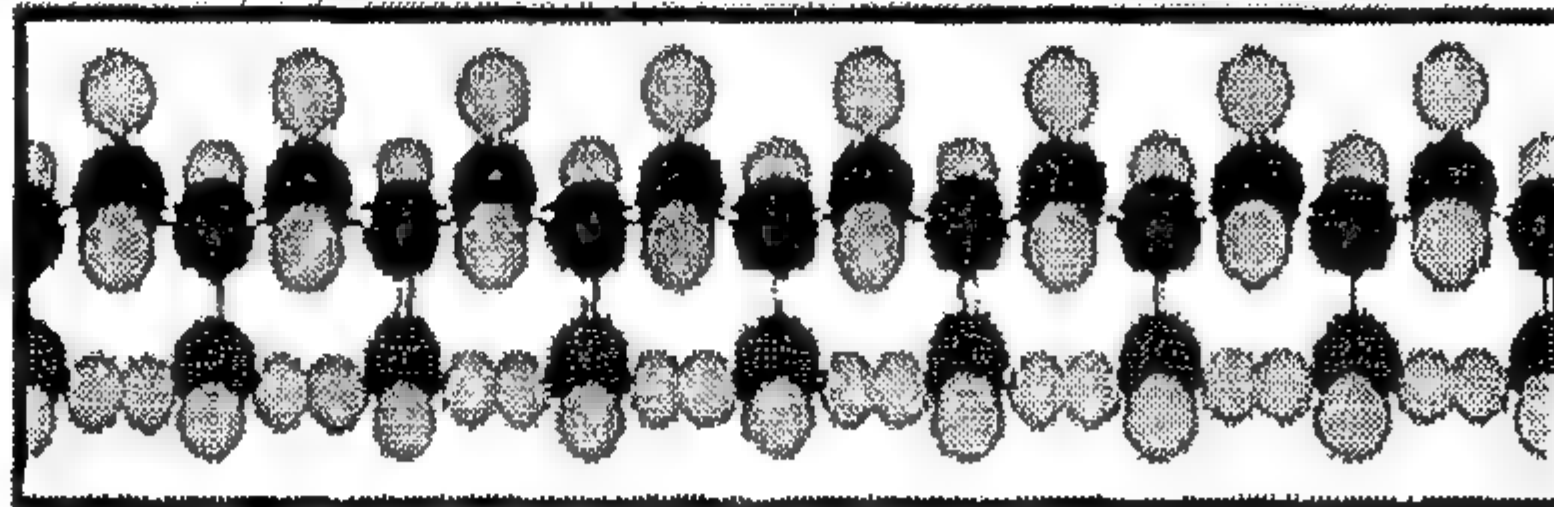
ب - 2 - 1 - بوليمرات أتاكتيك: في هذا النوع تتصل الجزيئات الفرعية بالجزء الرئيسي بترتيب عشوائي، وعلى هذا تكون السلاسل غير مرتبطة مع بعضها البعض بطريقة جيدة وتصبح القوى بين الجزيئات ضعيفة. وهذا يؤدي لكثافة أقل وقوة شد ضعيفة، ولكنه يعطي درجة عالية من المرونة.

ب - 2 - 1 - 2 - بوليمرات مرتبة أحادياً (إيزوتاكتيك): في هذه المجموعة يتحد الجزء الرئيسي بمجموعات فرعية على جانب واحد من الجزء، ومثال لذلك البولي بروبيلين والذي يحتوى على وصلات فرعية بجزء CH_3 في مواقع محددة على جانب واحد من الجزء.

Part of an isotactic polypropylene chain seen from the side

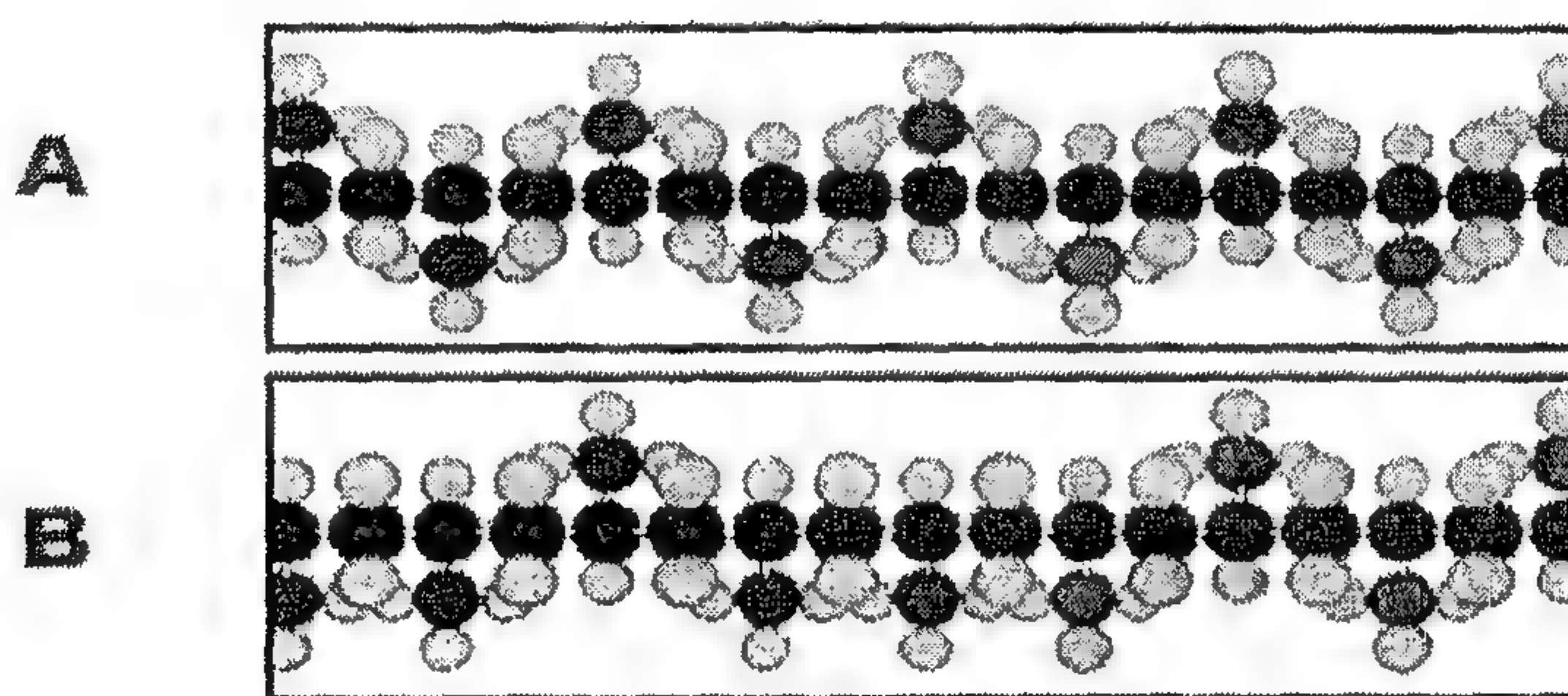


The same chain seen more from the top



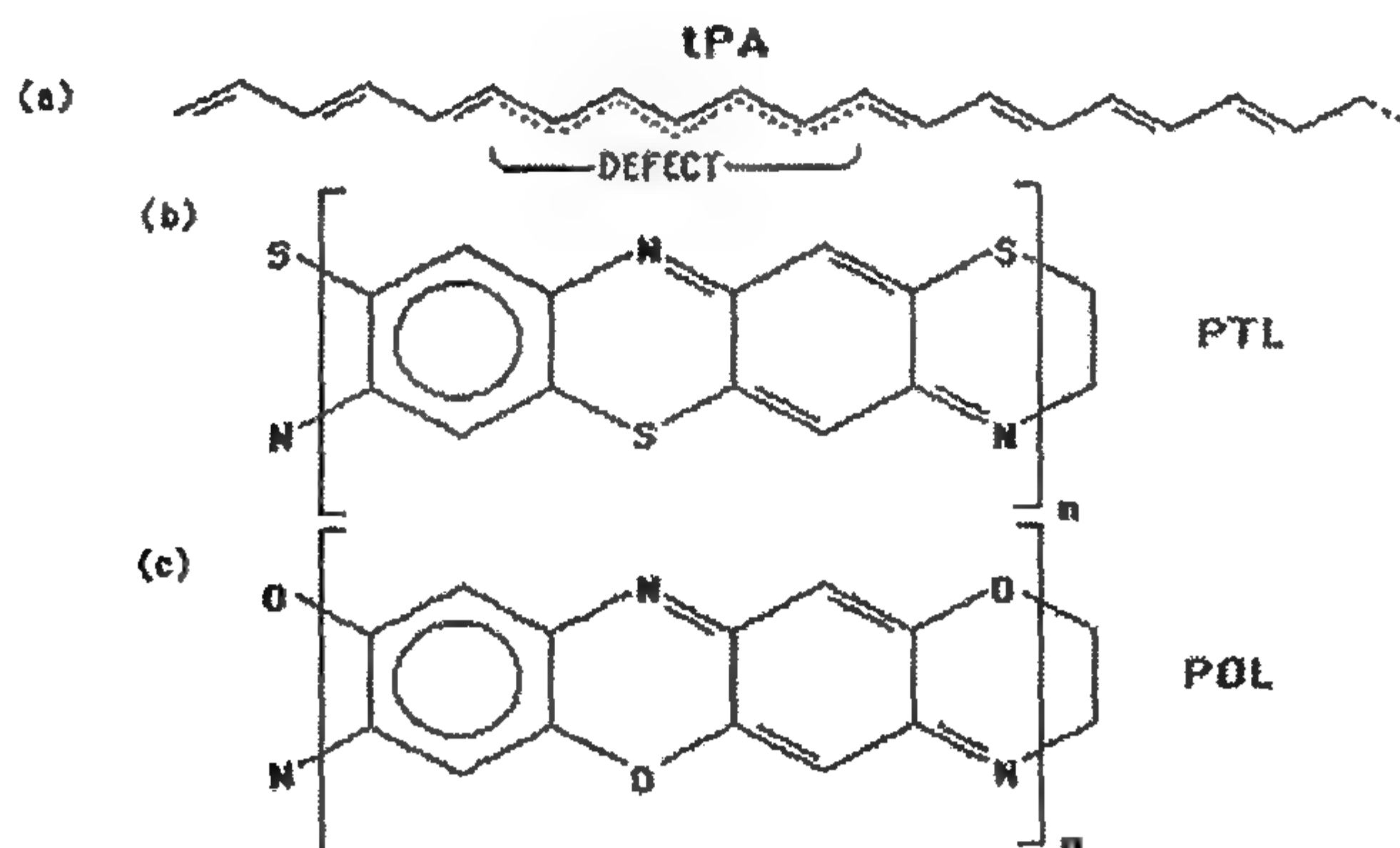
شكل (9)

ب - 2 - 3 - بوليمرات مرتبة تبادلية (سينديوتاكتيك): المجموعات يمكن أن تتوزع أيضاً بطريقة سيندايوتاكتيك syndiotactic والتي تكون فيها المجموعات موزعة بطريقة عكسية ولكن بانتظام. ونظراً لأن هذا يعتبر نوع من الانتظامية، فإن السلاسل السينديوتاكتيك يمكن أن تنظم نفسها بالقرب من بعضها البعض، ولكن بالطبع ليس بالدرجة التي تحدث في السلاسل الأيزوتاكتيك. البوليمرات السيندايوتاكتيك يكون لها مقاومة عالية للضغط وأكثر من البوليمرات الأيزوتاكتيك لأن لها مرونة أعلى ناتجة من ضعف القوى بين الجزيئات.



شكل (10)

ج- البنيان السلمى Ladder polymers: يوجد هذا النوع من الجزيئات في البوليمرات الأروماتية مثل البنزين حيث يهيء وجود المحور الثانى تكون ترتيب سلمى. ونظراً لأن تحلل هذه البوليمرات إلى بوليمرات أبسط يتطلب فك الارتباط الثنائى فإن هذا النوع يتمتع بمقاومة حرارية عالية.



بوليمر بولى فينوثيازين polyphenothiazine بترتيب سلمى

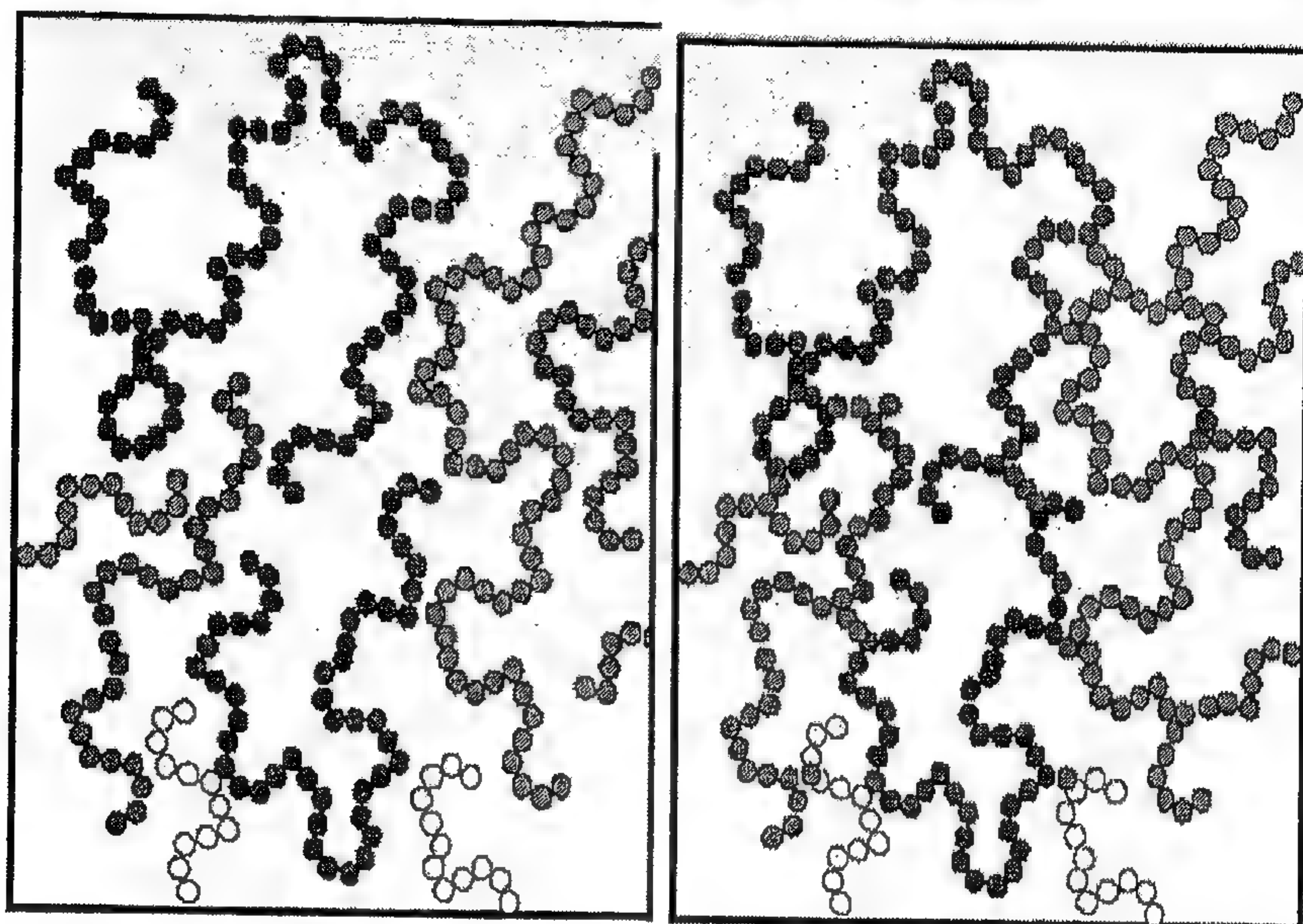


1 - 2 - البوليمرات المشتركة copolymers : يتم تصنيع هذا النوع من اللدائن ببلورة نوعين مختلفين أو أكثر من البوليمرات لتكوين بوليمر مركب. تمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية هامة حيث يمكن بواسطة البلورة المشتركة تحسين العديد من خواص البوليمرات وإدخال الكثير من الخواص الجديدة في البوليمر المشترك.

البوليمرات المركبة composite polymers : هي المواد البوليمرية التي تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر، وتكون عادة متضمنة طورين أو أكثر أي أنها غير متجانسة heterogenous. وتتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بغرض تغيير بعض خواصه وإدخال خواص جديدة على البوليمر منها: زيادة صلادة stiffness البوليمر وقوة وثبات أبعاده - زيادة قوة البوليمر لمقاومة الصدمات - زيادة التضاؤل الميكانيكي للبوليمر - تقليل نفاذية البوليمر للغازات والسوائل - تغيير بعض الصفات الكهربائية للبوليمر - خفض تكلفة البوليمر. إن هذا لا يعنى أن جميع هذه المزايا يمكن إدخالها إلى بوليمر واحد بإضافة مكونات معينة، إلا أنها تعتمد على طبيعة البوليمر، ونوع المادة المضافة إلى البوليمر، لأن إضافة بعض المكونات إلى البوليمر تصاحبه بعض الصعوبات والمشاكل التصنيعية، وتغير بعض الصفات الفيزيائية للبوليمر، وعليه يجب أن توازن الصفات المرغوبة الناتجة مع التغيرات غير المرغوبة والصعوبات التي ترافق عملية التصنيع. وصفات البوليمر المركبة تحدد صفات المكونات المضافة إلى البوليمر كحالتها الفيزيائية وطبيعتها وقاقتها وطبيعة التداخل بين البوليمر والمواد المضافة.

- البوليمرات المتشابكة عرضياً ، Crosslinking polymers

يحدث في هذا النوع من البوليمرات تفاعل أثناء التسخين يؤدي إلى تشابك جزيئاته عرضياً مما يمنع انفصالها من بعضها البعض عند محاولة تشكيلها ولذلك تسمى هذه البوليمرات باللدائن المتصلبة حرارياً، ولا يمكن إعادة تشكيل هذا النوع.



شكل (11) أشكال الترابط المتشابك العرضي.

الخواص الفيزيائية للبوليمرات:

تتضمن الخواص الفيزيائية للبوليمرات درجة البلمرة وتوزيع الكتلة المولية. التفرع: فيما عدا عملية تطور سلاسل البوليمر، يمكن أن يحدث تفرع. في بلمرة الراديكالات، يحدث هذا عندما تلتف سلسلة للخلف وترتبط مع جزء سابق منها. وعندما تتكسر هذه الالتفافة، تترك أجزاء صغيرة كالبراعم في سلسلة الكربون الرئيسية. ويلاحظ أن السلاسل المتفرعة لا يمكن أن تصطف في شكل متقارب من بعضها مثل السلاسل الغير متفرعة، وهذا يؤدي لقلّة التلامس بين الذرات في مختلف السلاسل المختلفة، مما يقلل فرص حدوث ثنائيات الأقطاب الدائمة، أو التي يمكن أن يحدث لها حث. كما أنه يوجد أجزاء من السلاسل ذات كثافة قليلة. والدليل على ذلك انخفاض درجات الذوبان وضعف قوة الشد للبوليمر الناتج، لأن القوى بين الجزيئات تكون ضعيفة ويمكن كسرها بسهولة.

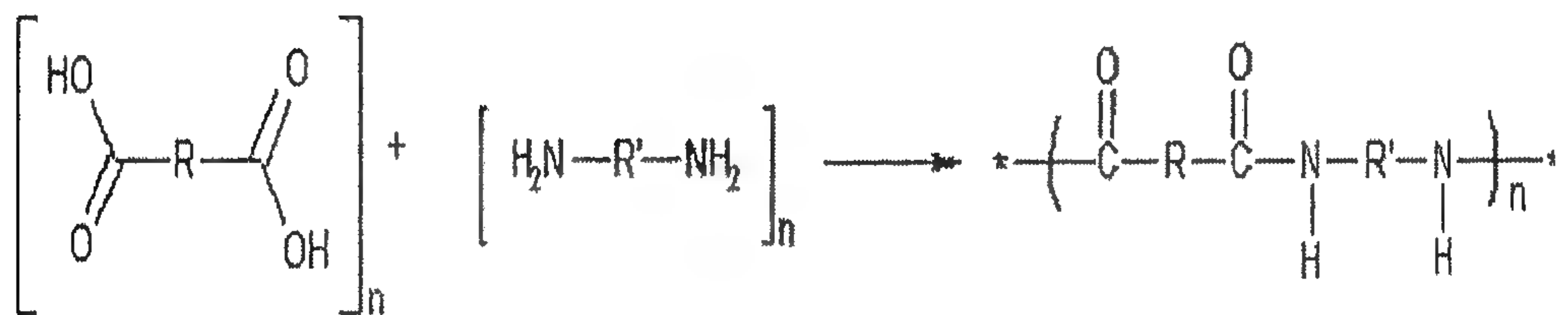
- الوزن الجزيئي: إن مركبات الجزيئات الضخمة لا توجد إلا في حالتين سائلة وصلبة لأن ضغط أبخرة المركبات ينقص بزيادة الوزن الجزيئي وقد يهبط هذا الضغط إلى الصفر قبل أن يصل الجزيء الضخم إلى قيمته المميزة.

الخواص الكيميائية للبوليمرات: تلعب قوى التجاذب بين سلاسل البوليمر دوراً كبيراً في تحديد خواص البوليمر. لأن سلاسل البوليمر طويلة للغاية، فإن قوى التجاذب بين الجزيئات تكون أكبر من القوى بين الجزيئات العادية. كما أن السلاسل الطويلة تكون غير متبلورة (طريقة توجيهها عشوائية). ويمكن تصور شكل البوليمرات كما لو كانت خيوط مكرونة سباجيتتى طويلة وكثيرة ومتشابكة، وكلما زاد التشابك، كلما زادت صعوبة فصل أحد خيوطها. وهذه القوى بين الجزيئات تؤدي إلى قوى شد عالية، كما ترفع من درجة حرارة الذوبان. ويتم تحديد القوى بين الجزيئية بالطبيعة الثنائية بين وحدات المونومير. البوليمرات التي تحتوى على مجموعات الأמיד يمكن أن تكون روابط هيدروجينية مع السلاسل المجاورة، ذرات الهيدروجين الموجبة في مجموعات $N-H$ في أحد السلاسل تنجذب بشدة إلى ذرات الأكسجين في مجموعات $C=O$ الموجودة في سلسلة أخرى. وهذه الروابط الهيدروجينية تؤدي إلى: مثلاً، زيادة قوة الشد ودرجة الذوبان للكيفلر. البولي إسترات يوجد بينها ترابط ثنائى القطب-ثنائى القطب بين ذرات الأكسجين في مجموعات $C=O$ وذرات الهيدروجين في مجموعات $H-C$. الترابط ثنائى القطب ليس بقوة الرابطة الهيدروجينية، ولذا فإن درجة حرارة الذوبان وقوة الشد للبولي إثيلين تكون أقل من الكيفلر، ولكن البولي إسترات يكون لها مرونة أعلى. البولي إثيلين بصفة عامة ليس له ثنائية قطبية دائمة. قوى التجاذب بين سلاسل البولي إثيلين تنتج من قوى فان دير فال الضعيفة. كما لو كانت الجزيئات محاطة بسحابة من الإلكترونات السالبة. وعند إقتراب سلسلتين من البوليمر من بعضهما البعض، تقوم السحابة الإلكترونية في كل منهما بدفع الأخرى. وهذا يؤدي لتقليل الكثافة الإلكترونية على جانب واحد من سلسلة البوليمر، مما يؤدي لتكون شحنة موجبة صغيرة على هذا الجانب. وهذه الشحنة كافية لجذب سلسلة البوليمر الأخرى. قوى فان دير فال ضعيفة للغاية، ولذلك، يذوب البولي إثيلين في درجات حرارة منخفضة.

– **الحالة الفيزيائية للبوليمرات:** يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى متبلورة وغير متبلورة وهناك نوع ثالث بينهما هي البوليمرات شبه المتبلورة ونعني

بالتبلور في البوليمرات تكوين تراكيب منتظمة، ونادراً ما تتكون بلورات منفردة ذات أشكال هندسية ثابتة، كما في المركبات العضوية البسيطة واللاعضوية. أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمرية منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى بالسوائل المتجمدة. وكما الحال في الزجاج الاعتيادي فالتعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة، أما غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج وذات مرونة أكثر نسبياً من المتبلورة. وتكون المناطق المتبلورة في البوليمر منتظمة، أما باقي السلاسل البوليمرية فتبقى موزعة بشكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية، والنسبة بين المناطق المنتظمة المتبلورة وغير المنتظمة (الزجاجية) تسمى درجة التبلور. وتعتمد درجة التبلور على عدة عوامل منها طبيعة المجاميع الفعالة (المستبدلة) الموجودة على السلسلة البوليمرية وحجمها ومدى قطبيتها ودرجة تفرع السلاسل والانتظام الفراغي لها. وكلما قلت درجة التفرع وكانت السلاسل متجانسة ومنتظمة كلما زادت القدرة على التبلور والعكس بسبب ازدياد القوى البينية للجزيئات.

تكوين البوليمرات: البلمرة الإسهامية:



البلمرة الأسهامية هي بلمرة بنوعين أو أكثر من المونوميرات. ومثال لذلك مونوميرات الأحماض الأمينية التي تتكون منها البروتينات. البلمرة الأسهامية لمونوميرات مختلفة ينتج عنها بوليمرات بخواص مختلفة. فمثلاً، البلمرة الأسهامية للإثنين بكميات قليلة من الهيكسين hex-1-ene هي طريقة لإنتاج بولي إيثيلين خطي منخفض الكثافة (Linear Low Density Polyethylene LLDPE) تفرعات C4 التي تنتج من الهيكسين تقلل

الكثافة وتمنع تكون مناطق متبلرة في البوليمر كما يحدث في البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE). وهذا يعنى أن (LLDPE) يمكن أن يتحمل قوى الشد وتبقى مرنة. ويوجد نوع معين من البلمرة الأسهامية تسمى البلمرة المرحلية، أو البلمرة التكاثفية. وفي هذا النوع بالتحديد يتم إطلاق جزيء صغير خلال البلمرة.

خواص البوليمر: يوجد عدد من التقنيات العملية التي تستخدم لتحديد خواص البوليمر. مثل، تشتت الزاوية الكبير للأشعة السينية (wide angle X-ray scattering)، تشتت الزاوية الصغير للأشعة السينية (small angle X-ray scattering)، تشتت النيوترون بزاوية صغيرة (small angle neutron scattering)، ويتم إستخدامهم لتحديد التركيب البلورى للبوليمر. تفريق لوني بعبور الهلام (Gel permeation chromatography) يستخدم لتحديد عدد متوسط الوزن الجزيئى، وزن متوسط الوزن الجزيئى تشتت متعدد إف تى أى آر (polydispersity. FTIR) يستخدم لتحديد التركيب. الخواص الحرارية مثل درجة الانتقال الزجاجية يمكن تحديدها عن طريق مسعر المسح التباينى differential scanning calorimetry، وتحليلات الديناميكية الآلية dynamic mechanical analysis. الإنحلال الحرارى متبوعاً بتحليل المكونات الصغيرة يعتبر تقنية أخرى لتحديد التركيب المحتمل للبوليمر.

جدول رقم (3)

تركيب بعض البوليمرات الهامة صناعياً والمونوميرات المكونة لها.

بوليمرات الاضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومير
بولى ايثيلين	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
بولى بروبيلين	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} -$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{---} \end{array}$

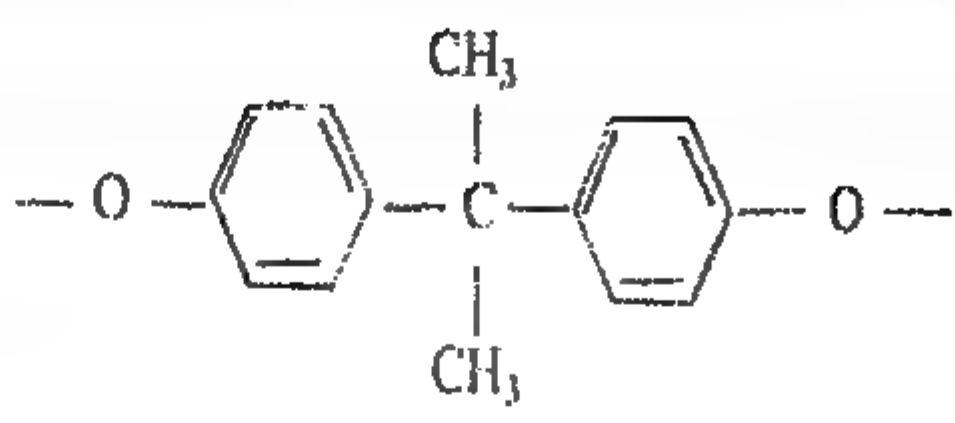
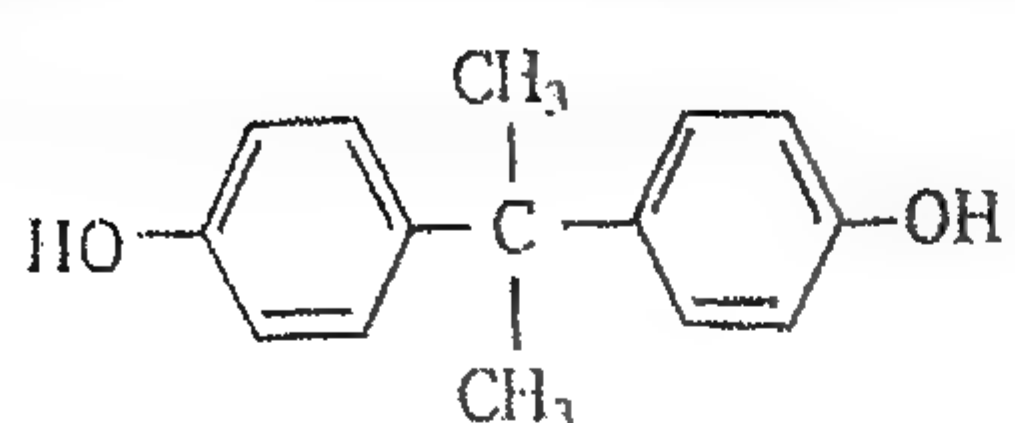
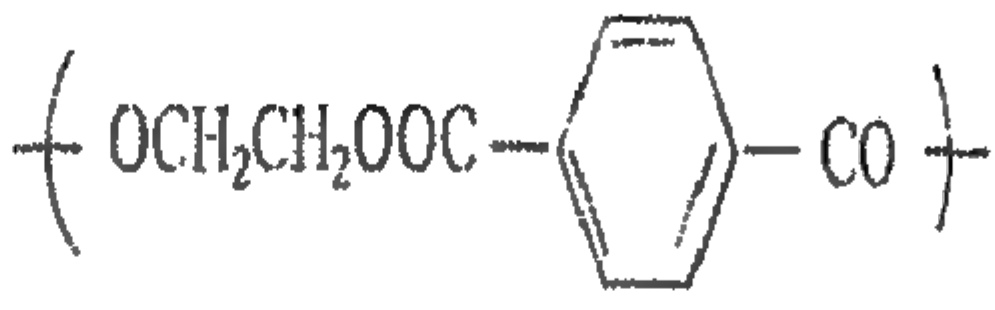
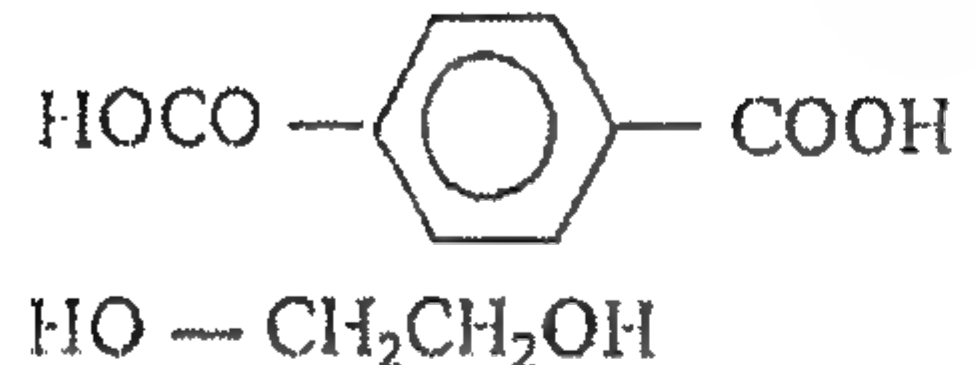
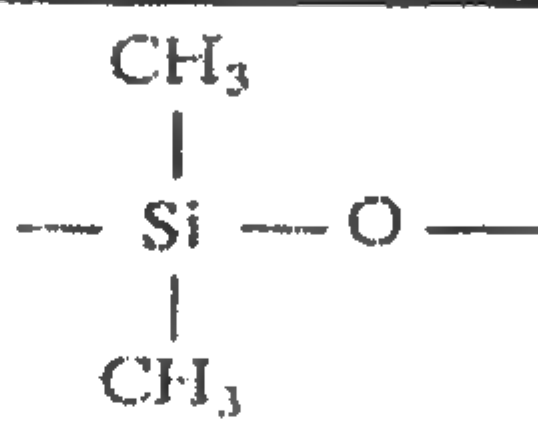
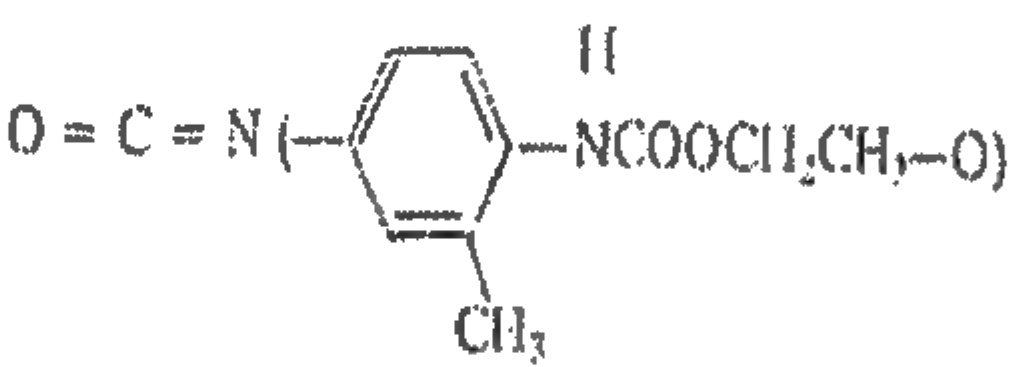
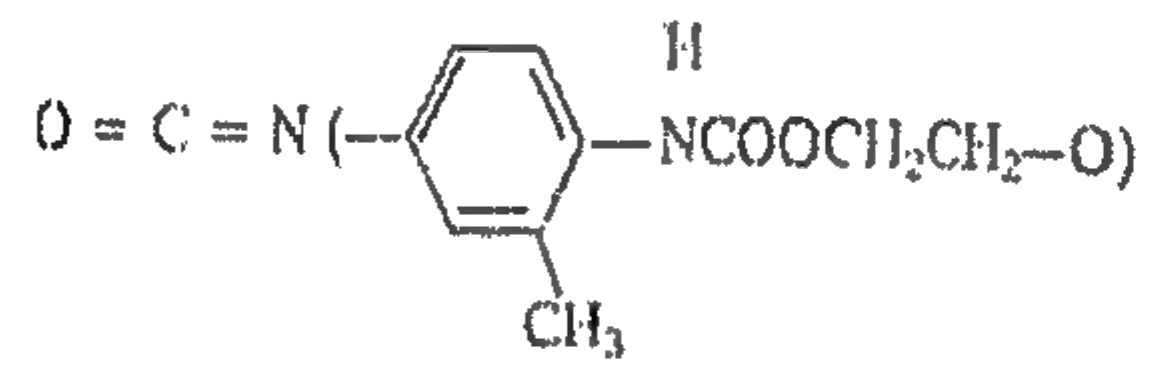
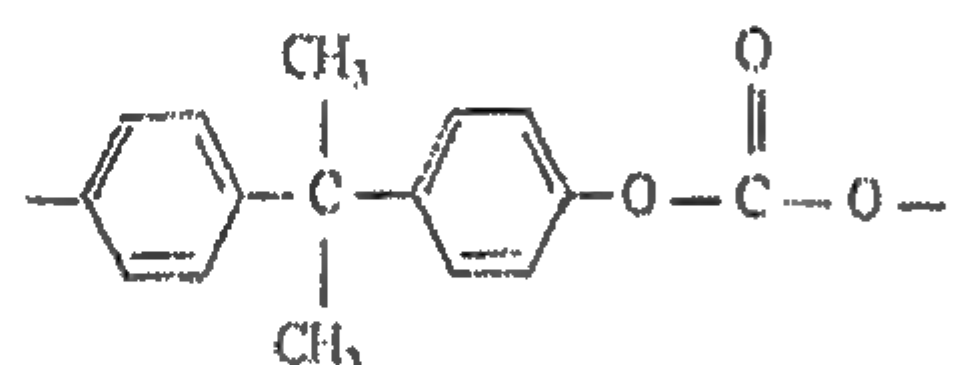
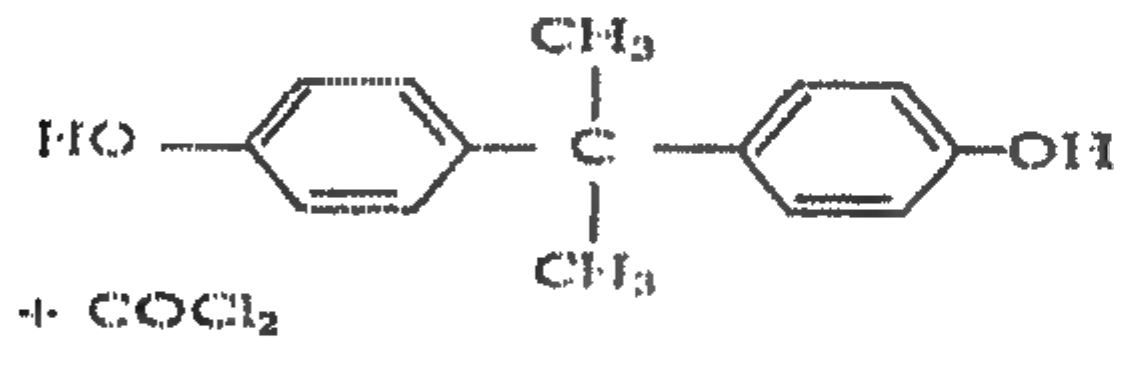
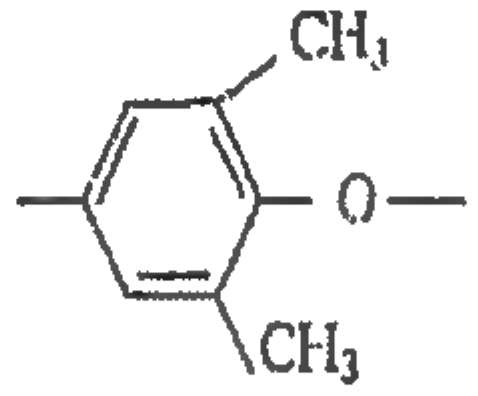
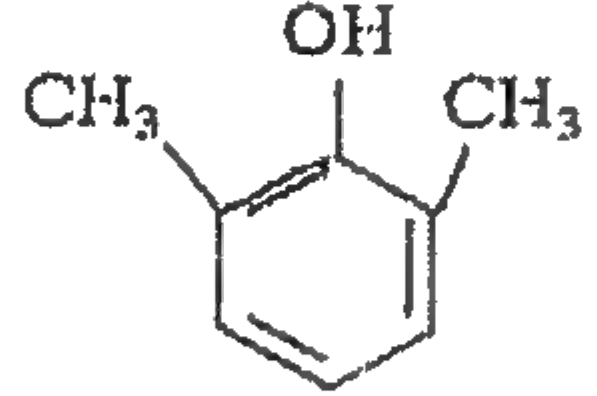
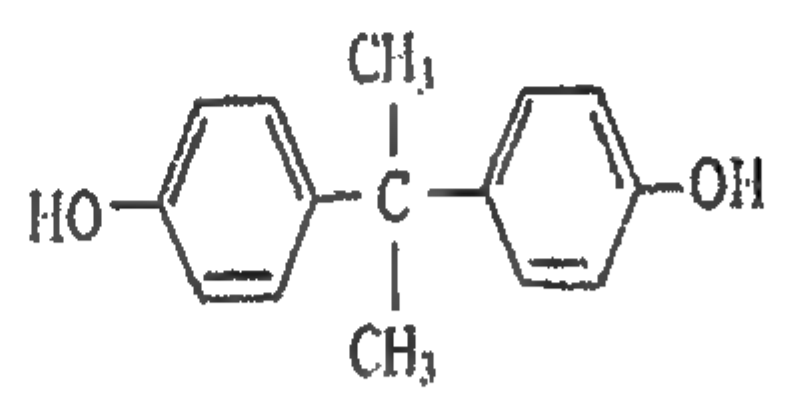
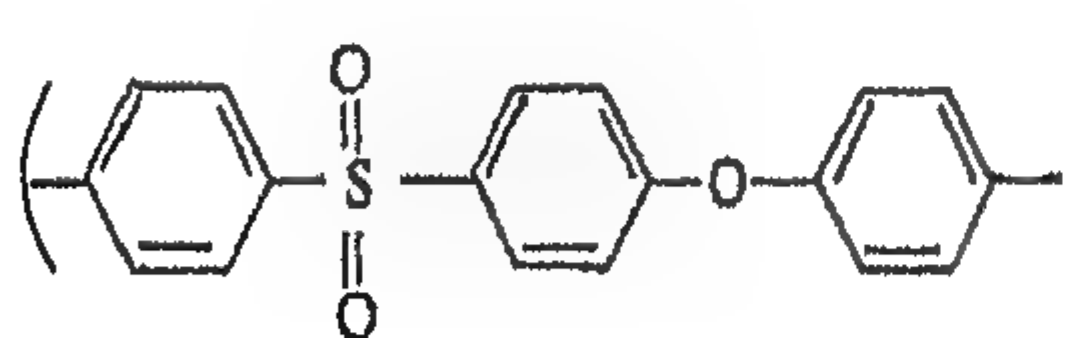
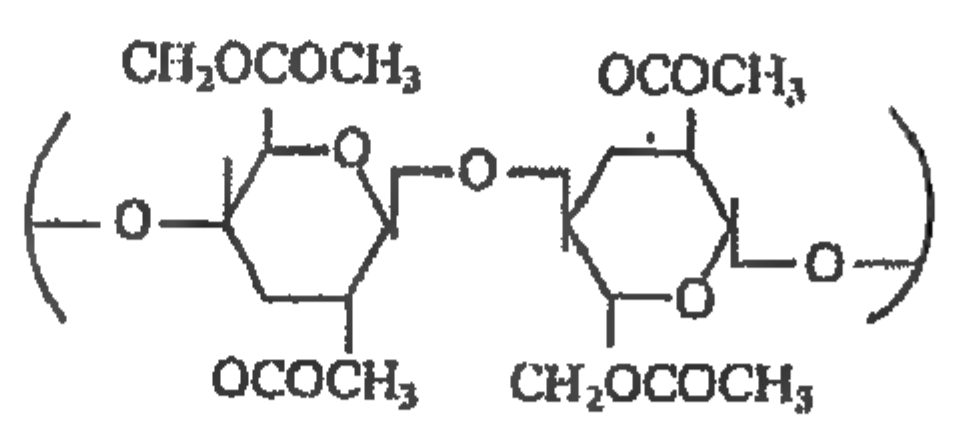
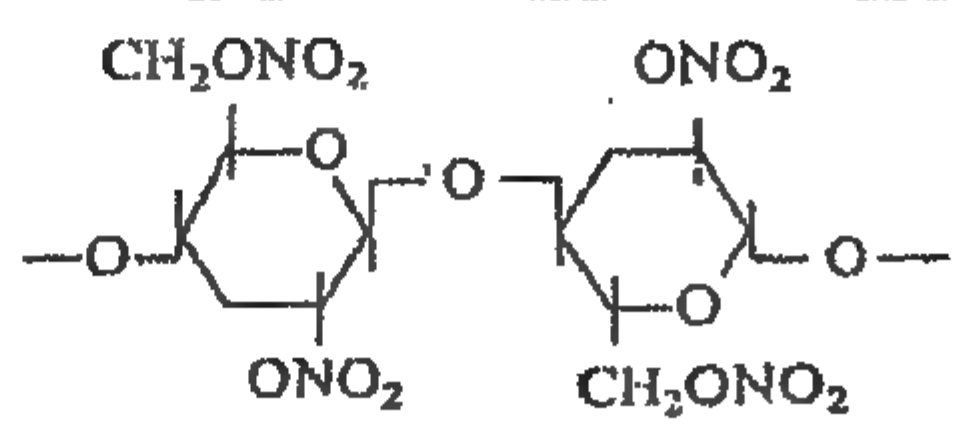
تركيب المونومير	الوحدة التركيبية	بوليمرات الاضافة
$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$\text{— CH}_2 \text{ — } \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \text{ —}$	بولي كلوريد الفينيل
$\text{— CH}_2 \text{ — } \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \text{ —}$	$\text{— CH}_2 \text{ — } \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \text{ —}$	بولي كلوريد الفينيلدين
$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	بولي ستيرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{— CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{ —}$	بولي بيوتادايين
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{— CH}_2 \text{ — } \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{ —}$	بولي ايزوبيوتيلين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$	$\text{— CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \text{ —}$	بولي ايزوبرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}_2$	$\text{— CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH}_2 \text{ —}$	بولي كلوروبرين
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	$\text{— CH}_2 \text{ — } \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \text{ —}$	بولي اكريلونيتريل

بوليمرات الاضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر
بولي ميثيل ميثا أكريلات	$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\text{---}$	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
بولي تترافلورو ايثيلين	$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	$\text{CF}_2\text{---CF}_2$

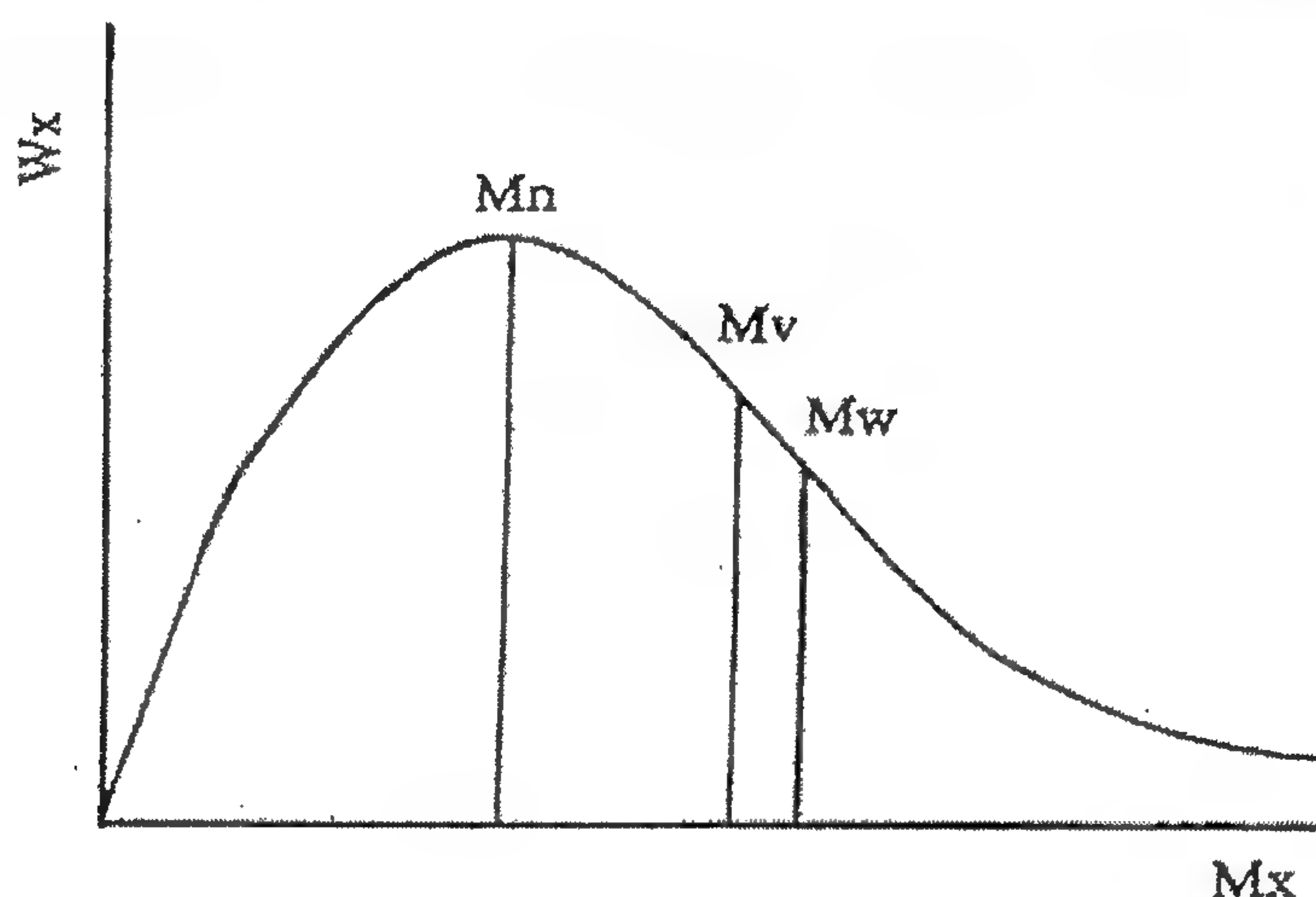
جدول رقم (4)

تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

بوليمرات التكثيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر
راتنجات الفينول فورمالدهيد	$\text{---CH}_2\text{---}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}\text{---}$	$\text{HCHO} + \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
راتنجات اليوريا فورمالدهيد	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{HCHO} + \text{NH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}\text{NH}_2$
نايلون-6	$\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}\text{N}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
نايلون 66	$\text{---}\text{N}\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}\text{N}\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{---}\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{---}\text{COOH}$
ميلامين فورمالدهيد	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} + \text{HCHO}$

بوليمرات التكيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومير
راتنجات الأيبوكسي		
بولي تيرفيثالات الأيثيلين		
بولي سلوكسانات		$Si(CH_3)_2Cl_2 + H_2O$
بولي يوريثانات		
بولي كربونات		
بولي اوكسيد الفينيلين		
بولي سلفون		
خلات السيلولوز		سيلولوز
نترات السيلولوز		سيلولوز

وتختلف السلاسل البوليمرية في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها. ويعتمد طول هذه السلاسل على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئي، وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى. ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل. كما نجد هناك تعابير مختلفة للوزن الجزيئي للبوليمرات معتمدة على الطرق المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي. وتعتمد الطرق المستخدمة في قياس عدد الجزيئات.



شكل رقم (12) منحنى توزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر.

فهناك مايعبر عن معدل عدد الجزيئات يسمى بالمعدل العددي للوزن الجزيئي number average molecular weight ويرمز له بالرمز (M_n) . وتعتمد الطرق المستخدمة في قياس عدد الجزيئات. وهناك مايعبر عن معدل وزن الجزيئات وكتلتها ويسمى بالمعدل الوزني الجزيئي weight average molecular weight ويرمز له بالرمز (M_w) وهناك مايعبر عن لزوجة محلول البوليمر ويسمى بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي viscosity average molecular weight ويرمز له بالرمز (M_v) . ويمثل المعدل العددي للوزن الجزيئي (M_n) المعدل الوسطي أو الحسابي للوزن

الجزئي، أما بالنسبة للطرق المستخدمة في قياس M_w فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحال مع الطرق المعتمدة على التشتيت. ويكون المعدل الوزني M_w عادة أكبر أو مساو للمعدل العددي ويعتمد ذلك على توزيع الوزن الجزيئي للبولىمر $molecular\ weight\ distribution$ ويستدل على توزيع الوزن الجزيئي عادة من النسبة:

توزيع الوزن الجزيئي للبولىمر: $M_w \div M_n =$ وهى تسمى نسبة توزيع الوزن الجزيئي $molecular\ weight\ distribution$ وتتراوح هذه النسبة ما بين 1,5 - 50.

وللوزن الجزيئي للبولىمر ونسبة انتشاره تأثير كبير على خواص البولىمر الفيزيائية والميكانيكية.

تصنيف البولىمرات :

البلاستيك: البلاستيك مواد يمكن تشكيلها بسهولة. أصلها مركبات كيميائية يتم الحصول عليها من النفط. يتركب البلاستيك من مركبات ذات سلاسل طويلة تسمى بالبولىمرات، وهى مرتبة بنسق معين، وهذا الترتيب يعطى البلاستيك مزايا متعددة. والبلاستيك الصلب يستبدل المعادن فى كثير من الأدوات، أما البلاستيك الطرى فيدخل فى صناعة الخيوط والجلود وحتى الفراء.

البلاستيك من المكونات الطبيعية: فى عام 1862م صنع الكيميائى ألكسندر باركرز أول شكل للبلاستيك من مادة نترات السيلولوز، ثم طور هذا الشكل على يد الأمريكى جون وبسلى، الذى سماها السليولويد (البأغة) فيما بعد. ومع أن السليولويد كان هشاً ويتغير لونه عند التعرض للضوء الشديد، إلا أنه استعمل فى صناعة كرات البلياردو والأمشاط والأسنان الصناعية والأفلام الفوتوغرافية.

البلاستيك من مكونات كيميائية: أول شكل كيميائى للبلاستيك صنع عام 1909م وكان يسمى بالبأكلأيت. وحضرت أنواع أخرى مثل البولى إستر، وPVC اللذان يتمتعان بخفة الوزن والمرونة ويتحملان الرطوبة والحرارة الشديدة.

المضافات للبولى أثيلين: إن عمليات انتاج البولى اثيلين بنوعيه على ومنخفض الكثافة تمر فى سلسلة من تفاعلات جزيئات الاثيلين وبطريقة تكوين الجذور الحرة، فى وجود عامل مساعد له القابلية على تنشيط جزيئة الاثيلين وجعلها مستعدة للأرتباط بجزيئة ايثيلين أخرى initiation reaction، وتستمر هذه التفاعلات عبر مرحلة النمو prop- gation، وينتهى التفاعل بمرحلة تسمى الانتهاء termination وحببيات البولى اثيلين المنتجة من هذه الخطوات لا تصلح لاستخدامها فى العمليات التصنيعية المختلفة قبل أن تجرى عليها تحسينات لمواصفاتها من خلال إضافة مواد محسنة تدعى المضافات.

المواصفات العامة للمضافات: على الرغم من تمتع البوليمرات بكثير من الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية التى تميزها عن المواد الأخرى المستخدمة فى الصناعة، إلا أنه يمكن الحصول على تعديلات كثيرة ومؤثرة على هذه الخواص بإضافة بعض المواد إلى البوليمر. وتنقسم هذه المواد إلى نوعين رئيسيين هما:

أ- **الأضافات:** وهى المواد التى تدخل فى التركيب الذرى للجزء أثناء تفاعل البلمرة.

ب- **مواد الملء:** لا تدخل مواد الملء فى بنىان الجزء ولكنها تشكل طوراً ثانوياً مستقلاً. ويشترط عند استعمال الأضافات تمتعها بالجوانب التالية:

يجب أن تتمتع المواد المراد اضافتها إلى البولى اثيلين بمواصفات مهمة لتكون صالحة للاستعمال، ومن أهم تلك المواصفات :

1. أن تكون المادة المضافة لها القابلية على التجانس مع البوليمر ولا تنفصل عنه أثناء عمليات التصنيع أو أثناء استخدامه بعد التصنيع، ولا تتلف أثناء عمليات التصنيع أى تكون عالية الثبات.

2. أن تكون المادة المضافة ذات جدوى اقتصادية ايجابية ومتوفرة بسهولة وبثمن معقول لتحقيق النفع الذى من أجله تم انتاج البولى اثيلين.

3. أن تكون غير سامة وخاصة عندما يستعمل البولى أثيلين فى تصنيع عبوات الأدوية والعبوات التى تحفظ فيها المواد الغذائية.

4. ألا تكون ذات رائحة مزعجة وغير مقبولة تتنافى مع الغرض الذى من أجله سيتم تصنيع المادة المنتجة

5. أن تكون عديمة اللون ما عدا الصبغات Pigments.

6. مراعاة تركيز المادة المضافة بحيث لا يكون عالياً فيؤثر سلباً على الخواص الميكانيكية للبولىمر، ولا قليلاً الى الحد الذى يجعلها لا تؤدي الغرض الذى أضيفت من أجله.

أنواع المواد المضافة: تصنف المضافات حسب الغرض الذى أضيفت من أجله كما يلي :

1 - المائئات Fillers : تضاف هذه المواد لتحسين الصفات الميكانيكية للمنتج ومن الأمثلة عليها كربونات الكالسيوم ؛ والألياف الزجاجية ؛ واللجنين . وتضاف المواد المائلة لمعظم مواد البلاستيك المستقرة بالحرارة، وإن كان البعض منها يستخدم مع البلاستيك الحرارى . وهى تضاف بحد أقصى قدرة 25% للبلاستيك الحرارى فيما عدا عديد كلوريد الفينيل، وقد تضاف هذه المركبات لخفض التكلفة بخفض كمية الراتنج الغالى الثمن، أو لتحسين خصائص معينة مثل مقاومة الضغط، أو مقاومة الصدمات، وتعتبر ضرورية للغاية فى مركبات البلاستيك المستقر بالحرارة من أجل خفض نسبة الانكماش فى القالب . ويتم اختيار نوع المادة المائلة تبعاً لخصائصها الفيزيائية ذات الصلة بالراتنج وتكلفتة . ويجب أن تكون المادة المائلة منخفضة الأمتصاص للرطوبة، ولا يجب أن تؤثر على السطح بطريقة عكسية، ولا تسبب أى تآكل لقالب ومعدات التشكيل . كما يجب أن يتقبل المالىء التبلل بالراتنج، ولا يجب أن يحتوى على أى شوائب، ويسهل من السيطرة على اللون، إلا إذا استخدم المالىء بذاته كمادة تلوين . ومن أمثلة المواد المائلة الغير عضوية: بودرة التلك، الميكا، رمل السليكا، جرانيت أرضى، دياتومات أرضية، أكسيد ألومنيوم، سليكات الكالسيوم، أنواع مختلفة من الطمى، كربونات الكالسيوم، أكسيد التيتانيوم، أكسيد الزنك، ثالث أكسيد الأنثيمون، أسود الكربون . أما

المواد المعدنية في صورة بودرة فمنها الألومنيوم والرصاص. وأما المواد المائلة العضوية فمنها بودرة نشارة الخشب، ألفا سليولوز، والغلاف القشري لثمار شجرة الجوز. وتعمل الميكا على تحسين الخواص الكهربائية للبلاستيك، ويستخدم أسود الكربون كمادة مضادة للكهربية الاستاتيكية، أو كمالىء موصل. وتستخدم بودرة التلك لخفض الزحف. ويعمل أكسيد الزنك كحماية ضد العوامل الجوية. ويستخدم ثالث أكسيد الأنثيمون كعامل اعاقا ضد النيران وكصبغة بيضاء. ويستخدم أكسيد الألومنيوم بشكل أساسى فى راتنجات الأيبوكسى المستخدمة فى صناعة معدات وأدوات شبيهة بالمعدن. أما الطمى (غالباً الكاولين أو الطين الصينى) ورمل السليكا وكربونات الكالسيوم فهى تخفض من تحرر الحرارة فى تركيبات البولى أستر، وهى مفيدة كعامل تشتيت للألياف الزجاجية فى الراتنجات المقواة بالألياف الزجاجية. كما يستخدم رمل السليكا كذلك فى المواد التحضيرية لمنتجات مثل القوالب الصناعية والحجارة والرخام المصنوعة من البولى أستر. ويعمل دقيق الخشب على خفض نسبة الانكماش فى القالب لمواد البلاستيك المستقر بالحرارة ويحسن من مقاومتها للصدمات. أما بودرة خشب الجوز فهى تقلل من الخواص الميكانيكية للبوليمر، ولكنها تعطية بريق لامع متألق وصقيل. ويشترط فى المواد المائلة أن تكون نظيفة وخالية من الأتربة، والحديد والنحاس والكبريت.

- **مضادات الأكسدة:** تضاف مضادات الأكسدة إلى بوليمرات التفاعل التسلسلى مثل البولى بروبيلين حيث تعمل كمساعد استقرار ضد الحرارة والأشعة فوق بنفسجية. كما تضاف مساعدات الاستقرار لمركب البولى فينيل كلوريد والبوليمرات الأخرى التى تحتوى على الكلور، لمنع تكون حامض الهيدروكلوريك والذى يتسبب فى البدء فى حدوث تفاعل سلسلى متلف. ويمكن تقسيمها الى نوعين :

أ - مانعات التأكسد الحرارى: وتضاف هذه المواد الى البولى اثيلين لغرض حمايته من التأكسد أثناء عمليات التصنيع ، حيث أن تلك العمليات تجرى عند درجات حرارة أعلى من درجة انصهار البولى اثيلين وفى وجود الأوكسيجين ، وهذه الظروف ملائمة لأكسدة البولى اثيلين عند عدم إضافة تلك المواد.

ب) مانعات التأكسد بالأشعة فوق البنفسجية uv - stabelisers
قد يتعرض منتج البولى اثيلين بعد تصنيعه إلى الأشعة فوق بنفسجية من خلال استخدام المادة المصنعة فى الجو المكشوف تحت الشمس ، ولكون الأشعة فوق بنفسجية لها القدرة على إثارة الروابط المزدوجة من نوع رابطة باى π - bond لذا فإنه من الضروري حماية البولى اثيلين بإضافة مادة ذات روابط مزدوجة متعاقبة conjugated π bonds لتبقى البولى اثيلين أطول فترة عمرية ممكنة دون ضرر.

مانعات الشحنة الكهروستاتيكية: إن تجمع الشحنات الكهروستاتيكية على الأجسام المصنعة من مادة البولى اثيلين يؤدي الى قابلية عالية لتجمع الغبار عليها بفعل الجذب الكهرومغناطيسى ، كذلك يؤدي الى التصاق الشرائح المخزونة مع بعضها البعض ، ومن هنا أصبح من الضروري إضافة مادة تعمل على تشتيت الشحنات الكهروستاتيكية المستقرة :

الصبغات pigments : وهى مواد الغاية من إضافتها اعطاء اللون المطلوب بما يتناسب مع استخدام القطعة المصنعة. وتحتاج مواد البلاستيك إلى التلوين وخصوصاً تلك المستخدمة فى الأغراض الاستهلاكية. وتتضمن المركبات المستخدمة لتلوين البلاستيك ثلاثة أقسام هى الصبغات dyes والبيجمينيات pigments العضوية والغير عضوية. والصبغات dyes عبارة عن مركبات كيميائية عضوية أروماتية تذوب فى الكثير من المذيبات وتمتص الضوء بطريقة اختيارية، حتى تعطى ألوانها المميزة للبلاستيك، وتعطى تأثيرات شفافة فى البلاستيك الشفاف الرائق مثل الأكريليك والسليولوزيك والبولى ستيرين. وهى بشكل عام محدودة الثبات عندما تتعرض لأشعة الشمس. كما أن مقاومتها لدرجات الحرارة المرتفعة محدودة. أما الملونات (البيجمينيات) العضوية فهى عادة لا تذوب فى المذيبات،

وتعطى تأثيرات لونية معتمة، وهى أفضل من الصبغات من ناحية مقاومة درجات الحرارة المرتفعة وأشعة الشمس. أما البيجمنات الغير عضوية فهى عبارة عن أكاسيد معدنية أو أملاح، وتمتاز بقوة الأخفاء العالية وشديدة المقاومة للضوء وللحرارة العالية. ومن أهم هذه المركبات ثانى أكسيد التيتانيوم. كما تستخدم أكاسيد الحديد لتعطى الألوان الحمراء والصفراء. ويعطى الكادميوم ألوان صفراء وحمراء براقية، كما يستخدم أسود الكربون كمادة تلوين سوداء وماصة لموجات الأشعة فوق بنفسجية. واستخدام الألوان مع البلاستيك موضوع معقد يتضمن تشتيت اللون، واختيارها ومقاومتها لدرجات حرارة التشغيل بدون أن تتحلل أو يحدث تغيير فى اللون فى ماكينات التشكيل، وبدون تلوث الألوان مع بعضها.

المواد الملدنة Plasticizers : عبارة عن نوع معين من المذيبات قليل التطاير، كما يمكن القول بأنها سوائل منخفضة الوزن الجزيئى، وتؤدى اضافتها إلى اللدائن الحرارية إلى تحولها من الحالة الصلبة إلى الحالة المتعجنة. ومن أوائل الاستخدامات المعروفة للملدنات كان إضافة الكامفور إلى النيتروسيلولوز لإنتاج السيليلويد الذى يعتبر من أول اللدائن الملدنة سهلة التشكيل. وعند إضافة الملدنات إلى البوليمرات فإنها تنتشر بين جزيئاتها مخفضة قوى التجاذب بينها، وعلى هذا النحو فإنها تؤثر تأثيراً مباشراً على درجة حرارة الانتقال الزجاجى وتخفضة. وتستعمل الملدنات مع البلاستيك. ومن أهم هذه المركبات داي أوكثيل فيثالات، ترائى كريسيل فوسفات، أوالسيياكات والتى تقوم بتليين البلاستيك. وتستخدم معظم الملدنات مع pvc والذى يكون صلباً وقصيفاً بدون هذه الملدنات، والذى لا يصلح للتشكيل بهذه الصورة.

• يوجد تعريفات عديدة للملدنات؛

• هى مواد ذات وزن جزيئى منخفض تضاف للبوليمرات أو البويات، أو المواد اللاصقة لتحسين مرونتها.

• الملدنات عبارة عن مركبات تعمل على تليين البوليمر لتجعله لدناً أو ليناً فى درجة حرارة أقل من المعتاد (درجة حرارة التلين) أثناء عملية التشغيل. وقد تكون

الملدنات مواد صلبة مثل الكافور ، أو سوائل عضوية ذات قوام زيتي وذات درجة تطاير منخفضة. وهي تعمل كمواد مشحمة ومزيتة بين سلاسل البوليمر ، وبالتالي تسمح بحرية حركة الجزيئات الطويلة.

• مواد غير مرتبطة بالبوليمر في صيغته وشكله النهائي وتبقى ما بين جزيئات البوليمر بشكل حر ، والهدف الأساسي من إضافتها مساعدة جزيئات البوليمر في الانزلاق المرن فوق بعضها البعض ، مما يكسب البوليمر اللدونة الكافية. كما تستعمل مع مواد البلاستيك المتلين بالحرارة لتعديل خصائصه مثل الصلابة والجماءة واللدونة ، كما تعمل على خفض درجة الحرارة المستخدمة في التشكيل ، إلى أقل من درجة حرارة تحلل البوليمر . وللملدنات سلوك يشابه المذيبات وتتبخر ببطء .

• الملدنات تقلل من درجة التحول الزجاجي T_g ، وتخفض درجة حرارة الانصهار ، وتحسن من الظروف التشغيلية للبوليمر ، أي أن إضافتها يؤدي إلى انخفاض لزوجة المواد السائلة و يعمل على ليونة صلابة المواد الصلبة .

أنواع الملدنات:

• يوجد ملدنات داخلية internal plasticizer وملدنات خارجية external plasticizer

• الملدنات الداخلية تضاف أثناء عملية البلمرة ، أما الملدنات الخارجية فتضاف للبوليمر أو الراتينج أثناء التشكيل .

• كذلك فإنه يوجد ملدنات أولية primary plasticizers وملدنات ثانوية secondary plasticizer والفرق بينهما أن الثانوية ضعيفة التوافق مع البوليمر وتضاف لتقليل التكلفة وأحياناً تسمى extender plasticizer .

أقسام الملدنات: و يمكن تصنيف الملدنات إلى خمس أنواع رئيسية حسب تركيبها الكيميائي:

- 1 - ملدنات الميلامين . 2 - ملدنات النفثالين . 3 - ملدنات اللينوسيلفونات . 4 - ملدنات كربوكسيلية . 5 - ملدنات البولي أكريلات .

آلية عمل الملدنات : تقوم المادة الملدنة بالتغلب على قوى الجذب و الترابط الداخلية بين سلاسل البوليمر وتعمل على تفكيكها والفصل بينها ومنع التشابك فيما بينها ، وتلتف حول الجزيئات فتحررها وتصبح حرة الحركة ، فتتزلق سلاسل البوليمر بسهولة فوق بعضها البعض ، وبالتالي تقل لزوجة مصهور البوليمر (زيادة السيولة) ، وهذا يؤدي إلى سهولة تشكيل البوليمر ، دون أى تأثير على البنية التركيبية للبوليمر .

- كذلك فإن الملدنات لها تأثير كبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر .
- ويضيف المصنعون الملدنات إلى راتنجات صناعية معينة لجعلها أكثر ليئاً وأكثر مرونة وأسهل تشكيلاً .

أثر الملدنات على خواص البلاستيك (البوليمرات) :

للملدنات تطبيقات واسعة لتحسين العديد من الخواص للبوليمر حسب المنتج النهائي المطلوب :

- 1 - خفض درجة حرارة التحول الزجاجي T_g ، وهذا من أهم أهداف استخدام الملدنات عموماً ، ويتضح ذلك من ميكانيكية عمل الملدنات .
- 2 - تجعل المادة أكثر ليونة ، بناءً على التغير في الشكل البنائي للبوليمر ، ويقاس ذلك بمقدار الانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي T_g .
- 3 - زيادة الاستطالة elongation وخفض قوة الشد tensile strength من النتائج الطبيعية للانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي T_g ، نتيجة إضافة الملدنات .
- 4 - خفض قابلية الطرق ductility وتحسين مقاومة التصادم impact resis - ance .
- 5 - تحسين خواص العديد من المواد عند درجات الحرارة المنخفضة بالتحكم في مختلف الأنواع والتراكيز للملدنات المضافة .
- 6 - التحكم في اللزوجة ، حيث أن معظم الملدنات عبارة عن سوائل ذات لزوجة منخفضة ، فإن إضافة الملدنات لمحلول أو مصهور البوليمرات يؤدي لخفض

اللزوجة ، مما يحسن من الظروف التشغيلية ، وهناك العديد من الحالات التي تزداد فيها اللزوجة نتيجة ذوبان البوليمر في الملدن ، مثل ذوبان PVC البلاستيكسول .

7 - تحسين خواص السيولة .

8 - تؤثر على الفعالية الكيميائية للبوليمر ، إضافة الملدنات تخفف اللزوجة وتخفف التركيز ، مما يزيد من حرية حركة جزيئات البوليمر ، فتتفاعل كيميائياً مع بعضها .

9 - تقلل من درجة حرارة ذوبان البوليمر ، وكذلك درجة حرارة التماسك بالنسبة للمواد اللاصقة ، و من رقة ومتانة طبقة الدهان بالنسبة لمواد الطلاء .

10 - تقلل من زمن الخلط Mixing time ، وضغط البثق pressure of extrusion ، وحرارة الانصهار melting temperature ، وكذلك درجة التحلل .

11 - تساعد على جودة انتشار الإضافات الأخرى بين سلاسل البوليمر ، مثل المواد المائلة أو الملونات سواء كانت إضافات سائلة أو صلبة ، وخاصة تلك التي تذوب في الملدنات ، وذلك يؤدي إلى جودة إتحادهم ، كما تعمل على تحسين جودة المنتج .

12 - التأثير على الخواص الكهربائية يعتمد على الخصائص الكهربائية للملدنات والتي يمكن أن تكون موصلة أو عازلة .

13 - خواص الاحتراق : معظم الملدنات تزيد من قابلية المواد للاشتعال والأنسياب أثناء الاشتعال وتكوين دخان ، ولكن بعض الملدنات (مثل فوسفات أو كلورات البارافينات) تقلل من قابلية المواد للاشتعال وتكوين دخان .

14 - مقاومة التحلل البيولوجي - معظم الملدنات تزيد من جهد الهجوم البيولوجي ، وبعض المواد المحتوية على ملدنات تحتاج لحمايتها بواسطة البيوسيد . أما في حالة المواد المتحللة بيولوجياً فإنه يضاف ملدنات خاصة لزيادة معدل التحلل .

15 - تتحسن خواص العزل الصوتي والأهتزازي .

16 - تتحسن النقاوة الضوئية والنفاذية وذلك نتيجة التجانس بين مكونات النظام .

- 17 - بصفة عامة تنخفض درجة التبلور *crystallinity* ، ولكنه في أحيان كثيرة تزداد نتيجة لزيادة حرية حركة جزيئات البوليمر المتبلرة.
- 18 - زيادة التوافق بين الإضافات وبعضها ، وبين الإضافات والبوليمر ، كذلك بين البوليمر والبوليمر في المخاليط *blends*.
- 19 - تحسن خواص الانعكاس الضوئي في بعض التراكيبات *compositions*.
- 20 - تزيد من الهجرة والهجرة العكسية للمركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض ، وهذا هام في عملية صبغ الأقمشة ، وغيرها من التطبيقات.
- 21 - تزيد من نفاذية الغازات.

أهمية الملدنات؛

1 - الأهمية الاقتصادية؛

- أ- تتميز الملدنات برخص ثمنها ، وعند خلطها بالبوليمرات فإن ذلك ينعكس على سعر التكلفة للمنتج النهائي ، حيث تصل نسبة الملدنات في بوليمرات الفينيل إلى 50 % ، بينما تتراوح نسبتها بين 10 - 20 % في البوليمرات السيلولوزية.
- ب- تضاف المواد الملدنة لأكساب البوليمر الليونة و المرونة اللازمة ، وإضافة كمية كبيرة ينتج البوليمرات السائلة مثل الدهانات أو المواد اللاصقة ، وفي ذلك توسيع لمجالات استخدام البوليمرات.

2 - الأهمية التقنية؛

- حيث أن الملدنات تعمل على تحسين الخواص التشغيلية ، وكذلك الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمنتج النهائي ، لذلك ينبغي للملدنات أن تتوفر فيها بعض الخصائص مثل:
- أ- التوافق مع الراتنج التي تضاف إليه بحيث يصعب انفصالها عنه بعد الخلط .
- ب- عدم النزوح ، ويمكن أن تقل خاصية ميل الملدن للنزوح نحو السطح باستعمال مادة ملدنة مبلعمة مثل البولي إسترات والزيوت الإيوكسية *Epoxidized oils*.
- ت- يجب أن يكون الملدن أقل تطايراً ، وغير ملون .
- ث- أن تكون المادة الملدنة آمنة بيئياً وغير سامة ، وخاصة إذا كان المنتج سيستعمل في تعبئة وتغليف الأغذية.

ج- أن يكون عديم الرائحة ولا يتأثر بالمثبتات والملونات وغير قابل للأشتعال .
الأهمية البيئية والصحية:

ولكن هناك تساؤلات طرحت حول تسرب هذه الملدنات إلى الأطعمة المعبأة بداخل الحاوية المصنوعة من البلاستيك ، والمشكلة تتفاقم إذا تعرضت الحاوية أو الطعام للحرارة ، أو في وجود الأطعمة التي تتحلل عند وجود المواد الكيميائية اللدائنية (ومنها على سبيل المثال : الزيت - الأحماض - أو الكحوليات) . وبسبب عدم ارتباط المواد الملدنة كيميائياً مع بنية البوليمر ، تستطيع هذه المواد أن تهاجر إلى الأغذية من خلال مواد التغليف المستخدمة ، وخاصة إذا كانت من رقائق الـ pvc حاملة معها المواد الأخرى المستخدمة في صناعة هذا البوليمر كالمثبتات والملدنات مما قد يحمل ضرراً على صحة الإنسان . ويعتمد هروب هذه المواد الكيميائية أو هجرتها إلى داخل الأطعمة على طول المدة التي تبقى المادة الغذائية فيها داخل العبوة ، ودرجة الحرارة التي تتعرض لها . وتسجل أعلى معدلات الهجرة للأطعمة التي تتصل بمادة العبوة اتصالاً مباشراً والعالية في نسبة دهونها .

مضادات الاحتراق: تعتبر هذه الإضافات في غاية الأهمية نظراً لأن أساس البوليمرات هو الكربون الذي يساعد على ثبات واستقرار الأشتعال . وتساهم مضادات الاحتراق في إرتفاع درجة الحرارة اللازمة لانتشار اللهب ، وتخفيض معدل سرعة انتشاره مع خلق جو مضاد للاحتراق أو تخفيض أو منع تصاعد الأبخرة السامة ، وبالرغم من التأثيرات المرغوبة لمضادات الاحتراق فإنه لا يمكن منع احتراق البوليمرات كلية . وتختلف خصائص البوليمرات عند الاحتراق فالبوليمرات المحتوية على الكلور تتمتع بمقاومة أكبر للأشتعال . وبعض البوليمرات ذات الخواص الميكانيكية المنخفضة لا تساعد على الأشتعال وتتحول إلى مادة صلبة كربونية ، ولكن في بعض البوليمرات الأخرى يؤدي تكسر الروابط بين الذرات إلى تكون سوائل وغازات ذات وزن جزيئي منخفض تساعد على استمرار الأشتعال .

المذيبات: تتكون المذيبات من مواد عضوية ذات جزيئات قصيرة . وتتخلل المذيبات بين جزيئات البوليمر محطمة قوى التجاذب بينها ، وبذلك يتحول البوليمر إلى الحالة

المائعة fluid ويسهل تشكيلة. وحيث أن المذيب يعتبر مادة غير مرغوب فيها في مرحلة الاستخدام، لذا يجب بعد الانتهاء من مرحلة التشكيل التخلص منه بواسطة التبخير. وبعض المذيبات مثل كلوريد الميثيل تؤثر على بعض البوليمرات الحرارية ذات البنيان العشوائى مثل البولى ستيرين، والبولى ميثيل ميثا أكريلات، والبولى كربونات، وتستغل هذه الخاصية فى عمليات لحام هذه البوليمرات فيما يعرف باللحام بالاذابة. وعلى عكس البوليمرات الحرارية نجد أن البوليمرات ذات الترابط العرضى تقاوم المذيبات، وتظهر نتيجة تعرضها للمذيبات على شكل أنتفاخ، بينما نجد أن البوليمرات ذات الترابط العرضى المكثف لا تتأثر إطلاقاً بالمذيبات. وبنفس الطريقة نجد أن البوليمرات المتبلورة مثل البولى بروبيلين، وبولى تترافلورإيثلين تتميز بمقاومة عالية للمذيبات.

مواد التشحيم ومساعدات الأنسياب: Lubricants & Flow promoters

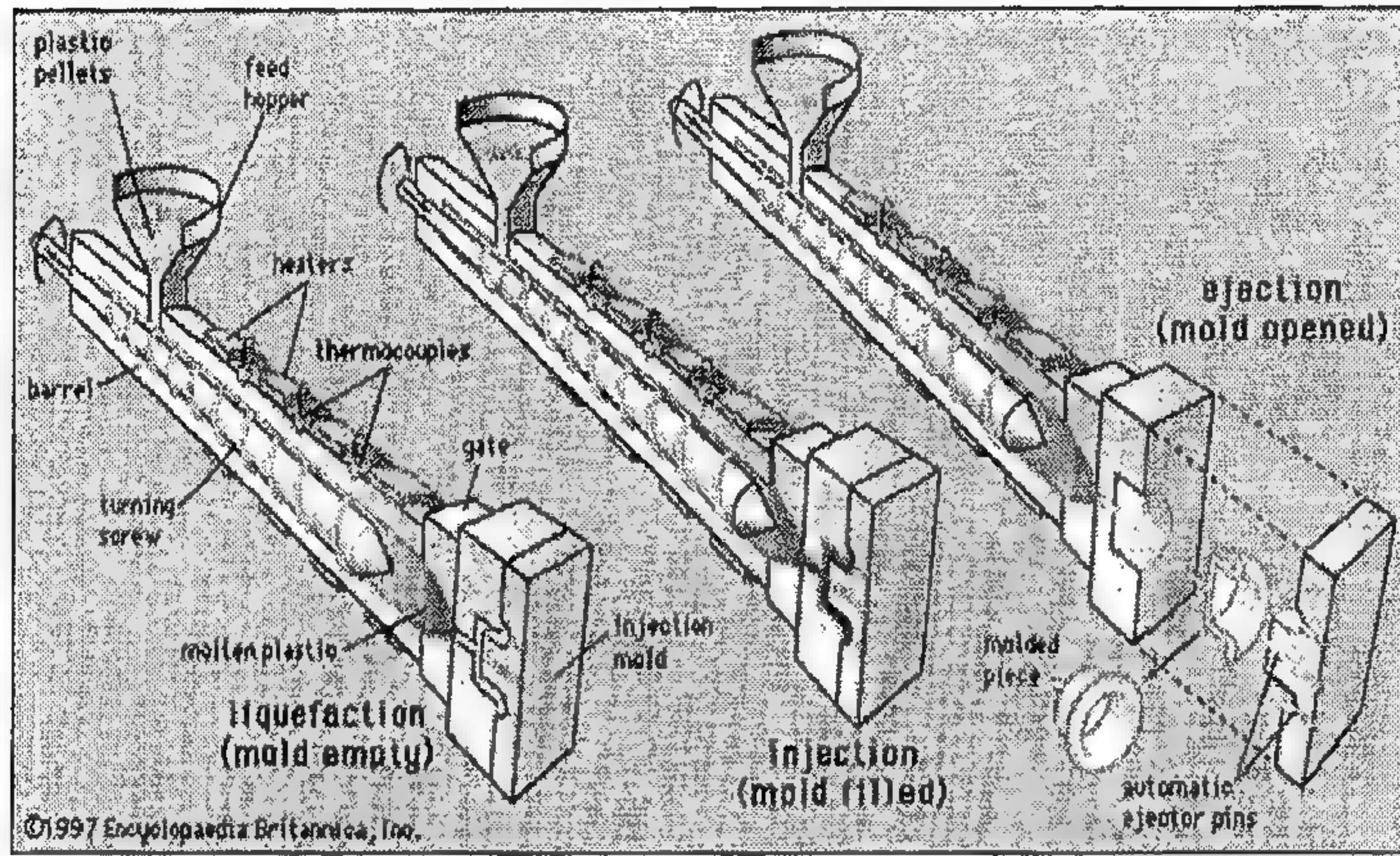
تضاف المشحمت إلى بعض البوليمرات مثل ABS، ps، pvc لتسهيل انسياب هذه المواد داخل قوالب التشكيل أثناء الإنتاج. **الألياف المقوية:** تستخدم الألياف الزجاجية كثيراً لتقوية البولى أستر، كما تستخدم مواد أخرى للتقوية فى مواد البلاستيك المستقرة بالحرارة ويزداد استعمالها مع مركبات البلاستيك الحرارى. وتتضمن مواد التقوية مايلى: ألياف الأسبستوس، والسليولوز، وألفا سليولوز، وندف القطن، ومن أمثلة الألياف التخليقية المستعملة بولى أكريلونيتريل، والنايلون، والبولى أستر، وبولى فينيل كحول، وبولى بروبيلين. أما الألياف الزجاجية فمنها الفسائل المفرومة، والخيوط، والشرائط، وخيوط الغزل، والحصير الزجاجى. وتعطى الألياف أكبر زيادة فى قوة البوليمر بالمقارنة بمواد الملئ الأخرى. وتتميز الألياف بمعامل مرونة عالى $young, s Moudulus$. وتزيد الألياف من مقاومة البوليمر تحت الشد حيث أن الأجهادات التى يتعرض لها تنتقل إلى سطح الارتباط interface بين البوليمر والألياف، كما أن مقاومة البوليمر تحت الضغط تزيد أيضاً نظراً لأن البوليمرات الساندة للألياف تمنع أنبعاجها bucking تحت الضغط. وتضفى الألياف خواص موجهة للبوليمر فى حالة أنتظامها فى أتجاه مفضل.

الألياف الصناعية: وهى من أهم البوليمرات المستخدمة فى الصناعة وتمتاز بمقاومة شديدة للتشوه ، وتتحمل إطالة صغيرة حوالى (10 - 50 %) ولها قوة شد عالية لاحتوائها على مراكز قطبية أو هيدروجينية، و تمتاز بضعف امتصاصها للرطوبة، ولها درجة تبلور عالية نتيجة لوجود قوى ثانوية. كما تمتاز بمواصفات خاصة مثل القوة والمتانة وقابليتها للتبلور. ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب بإتجاه محور الألياف لى تكسب القوة والمتانة، كما يجب أن تكون درجة أنتقالها الزجاجية مرتفعة نسبياً حتى تقاوم ظروف الاستخدام كالغسيل والكوى وغيرها. ويجب أن تكون السلاسل خطية وليست متفرعة حتى يمكنها أن تتراصف بإتجاه محور الألياف، ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيها عالية. ولذلك يجب أن تحتوى سلاسل البوليمر على مجموعات مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها، ويجب أن تكون هذه البوليمرات ثابتة تجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل المائى تحت ظروف الغسل والاستخدام. ويجب أن تكون قادرة على تقبل الصبغات، وذات قابلية لأمتصاص الرطوبة الناتجة من التعرق، لتبديد الشحنات المستقرة الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم. ومن أمثلة هذه الألياف النايلون (البولى أميدات) والبولى استرات الخطية وبولى بروبيلين وبولى أكريلونيتريل وغيرها.

تصنيع البلاستيك: تتضمن مرحلة تصنيع منتجات البلاستيك سبع عمليات أساسية لتشكيل البلاستيك وتحويله إلى منتجات وهى 1 - القولة 2 - السبك أو الصب 3 - البثق 4 - تشكيل الرقائق المصقولة 5 - تشكيل الرقائق 6 - التشكيل الرغوى 7 - التشكيل الحرارى ..

1 - طريقة الحقن Injection moulding: يتم تسخين وصهر المادة الخام وهى عبارة عن حبيبات pellets صغيرة ثم تضغط وتحقن نحو القالب المطلوب. والقولبه بالحقن هي أكثر أنواع قولبة البلاستيك الحرارى استخداماً. وتتضمن منتجات القولبة بالحقن الهواتف، وحاوليات الحواسيب الإلكترونية وعجلات قيادة السيارات. وفى القولبة بالحقن تسقط حبيبات الراتينج من وعاء قمعي إلى أسطوانات أفقية حيث تُصهر.

ويدفع المكبس أو اللولب الدوار الذى يكون بداخل الأسطوانة السائل الراتنجى عن طريق الضغط إلى القالب . وتأخذ أغلب منتجات القولبة بالحقن من 10 إلى 30 ثانية فقط كي تتصلد . يفتح القالب ثم يدفع مسمار طرد المنتج المشكل خارج القالب . ويقفل عندئذ القالب ثم يعاد ملؤه .



شكل (13) خطوات التشكيل بالحقن لمواد البلاستيك.

2 - طريقة القولبة الساخنة Hot Extrusion Moulding : فى هذه الطريقة تخضع المادة الخام للتسخين ، ثم تدفع بشكل لولبى نحو قالب لعمل صفائح بلاستيكية مختلفة.

وهناك عمليات قولبة مختلفة تتضمن الضغط ، والحقن ، والنفخ ، والقولبة الدورانية . وفى كل هذه العمليات تستخدم القوة فى معالجة المواد البلاستيكية أثناء دخولها إلى القالب وبعده . وبمجرد تصلد المنتج ، ترفع من القالب لاستعماله من جديد .

القولبة بالضغط هى أكثر عمليات قولبة مواد البلاستيك المتصلدة بالحرارة شيوعاً . وتتضمن منتجات القولبة بالضغط دعائم السيارات والمفاتيح الكهربائية ومقابض أواني المطبخ ، والكاويات . وفى القولبة بالضغط يُضغط على البلاستيك وبعد أن يتكوّن ، يُفتح القالب ويخرج المنتج .

القولبة بالنفخ: تستعمل القولبة بالنفخ فى صنع قوارير مجوفة . وفى هذه العملية تدخل أنبوبة من الراتينج المنصهر تسمى باريزون إلى القالب . ويدفع عندئذ هواء مضغوط أو بخار إلى الباريزون الذى يتمدد دافعاً الراتينج إلى جوانب القالب فيبقى حتى يتصلد . تنتج القولبة الدورانية أيضاً أشياء مجوفة مثل كرات القدم ولعب الأطفال (الدمى) وخزانات وقود السيارات . ويُملأ القالب جزئياً فى هذه العملية بمسحوق الراتينج . عندئذ يُسخّن القالب بينما يُدار المحرك بسرعة شديدة مكوناً قوة طرد مركزيّة . وتدفع هذه القوة الراتينج المنصهر إلى جدران القالب وتبقيها فى نفس وضعها حتى تبرد وتتصلد .

السبك أو الصب: على عكس القولبة لا يعتمد الصب على أى ضغط خارجى لتشكيل البلاستيك . ويستعمل المصنعون هذه الطريقة لتشكيل كل من مواد البلاستيك الحرارى ومواد البلاستيك المتصلدة بالحرارة . ولصب المتلدنات الحرارية يصب الراتينج المنصهر فى قالب ويبرد حتى يتصلد . ويوظف المصنعون السبك أو الصب فى عمل الألواح السمكية والتروس والثقالات والمجسمات الأخرى .

البثق: يستعمل البثق لإنتاج الأنابيب والقضبان والألياف وأغطية الأسلاك ومنتجات أخرى لها نفس الشكل على مدى الطول الكلى . تدخل جزيئات صلبة من البلاستيك الحرارى الخارج من الإناء المخروطى إلى أسطوانة ثابتة مسخنة ويدفعه واحد أو أكثر من اللوالب الدوارة حيث ينصهر بينما يدفع إلى الأمام . وتدفع المادة المنصهرة إلى الخارج خلال قالب تشكيل .

تشكيل الرقائق المصقولة أو التمليس: تنتج رقائق أو أغشية على نمط مستمر وذلك بضغط البلاستيك المنصهر بين زوجين مصقولين من الأسطوانات الساخنة ، يضيف الصناع الألياف والأوراق أو رقائق من المعادن خلال الأسطوانتين لإنتاج عناصر مثل أوراق اللعب المغطاة بالبلاستيك ومفارش المناضد .

تشكيل الرقائق أو التصفيح : يستعمل البلاستيك فى لصق أكداش من الألياف الزجاجية والخشب والورق والأقمشة والرقائق الفلزية . تطلى الرقائق أو تنقع فى الراتينج . وتوضع بعد ذلك الواحدة فوق الأخرى ، حيث تضغطها آلة الرقائق بعضها

مع بعض وتسخنها حتى يربط الراتينج بينها بقوة. وتنتج عملية تشكيل الرقائق مواد قوية ذات سمك يتسع لعمل منتجات مختلفة. وتتضمن هذه المنتجات الخشب المضغوط ولوحات الدوائر الإلكترونية وألواح تغطية المناضد.

التشكيل الرغوي: يشير إلى إحدى الطرق المتعددة لإنتاج البلاستيك الإسفنجي. وكل هذه الطرق تتضمن إدخال غاز إلى راتينج البلاستيك الساخن، حيث يتمدد الغاز ويكون فقاعات داخل الراتينج الذي يبرد. وتكون المادة الناتجة بلاستيكاً إسفنجياً خفيف الوزن يسمى في بعض الأحيان البلاستيك الخلوي. واعتماداً على الراتينج والطريقة المستعملة، يمكن للبلاستيك الإسفنجي أن يكون قوياً كالذي يستعمل عازلاً في المنازل وفي تغليف وتعبئة الوجبات السريعة. وهناك نوع آخر يكون ليناً مطاطياً مثل الإسفنج المستعمل في المساند ووسادات الأثاث.

التشكيل الحراري: عملية غير مكلفة تستعمل في تشكيل العناصر من رقائق البلاستيك. ويثبت العمال في هذه العملية رقائق البلاستيك فوق القالب. وتسخن الرقائق عندئذ حتى تصبح لينة، ثم تمتص مضخة الهواء من القالب إلى الخارج خلال ثقب بالغة الصغر. ويكون هذا فراغاً يسحب رقائق البلاستيك اللينة إلى أسفل حتى تغطي سطح القالب حيث تبرد وتتصلد في شكل القالب. ويستعمل التشكيل الحراري لإنتاج أشياء مثل أحواض الاستحمام وقواعد الخمامات الرشاشية وأوعية تعبئة الزبادي. وسوف يتم التعرض لطرق تصنيع اللدائن بالتفصيل في فصل لاحق.

مميزات البلاستيك: أهم ما يميز البلاستيك عن غيره من المواد الطبيعية الأخرى، هو اجتماع الخواص المتعددة في المادة البلاستيكية الواحدة، بينما المواد الأخرى يتمتع كل منها بخاصية منفردة مميزة، وهذا هو السبب في الانتشار الكبير لاستخدامات المنتجات البلاستيكية، فمن الممكن أن تجتمع صفات القوة والمرونة والصلابة وخفة الوزن والشفافية في آن واحد في مادة بلاستيكية واحدة، مما يجعلها صالحة لعدة استخدامات متباينة، بينما المواد الأخرى بخاصيتها المنفردة لا يمكن أن تصلح لذلك. ومن المزايا أيضاً تعدد الألوان الواسع، وخاصية العزل للسخونة والبرودة والكهرباء، ومقاومة التآكل وسهولة التشغيل ورخص التكاليف.

التطبيقات الجديدة لمواد البلاستيك؛

نمت اللدائن - البلاستيك - وازداد استخدامها في مجالات الحياة كلها. وقد ساعد على ذلك خواصها المميزة وسهولة التعامل معها صناعياً وتجارياً، يضاف إليها أنواع لا تحصى من المنتجات البلاستيكية المغرقة في التخصص، ومن التطبيقات المستقبلية ما يأتي:

- عدسات بلاستيكية مختلفة لأجهزة التصوير وتحسين الرؤية وغيرها. أدوات جراحية من البلاستيك، حيث يطوّر الباحثون نوعاً من البلاستيك المقوى بألياف كربونية من أجل استخدامها في هذه الأدوات.. المطاط المعدني (البلاستيك الجديد) وهو مركب يجمع بين مرونة المطاط وقوة المعدن. وتجري اليوم أبحاث واختبارات حوله، فإذا ما ثبت نجاحه فإنه سيغير آلاف المنتجات جذرياً.. بطاريات جديدة من البلاستيك تعتمد على مادة البولي ستيرين، ويتوقع استخدامها لتولد الطاقة في أى شيء ابتداء من السيارة حتى الهاتف الخلوى. فى صناعة المعالجات وتغليفها وصناعة الترانزستور البلاستيكي المرن والقابل للشد، و البوليمر الناقل للكهرباء، وهو يتكون من أجزاء كيماوية صغيرة الحجم تمتلك نواة ناقلة للكهرباء وطرفيتين. ويصنع البوليمر الناقل بأشكال مختلفة تناسب استخدامات وتطبيقات عدة.. تخفيف وزن السيارات والقوارب والطائرات وغيرها باستخدام أنواع جديدة من البلاستيك المقوى بألياف زجاجية.

- الأستومير (البوليمرات المرنة) Elastomers؛

وهى مواد هيدروكربونية غير مشبعة ذات أوزان جزيئية عالية وتتميز بأن لها القدرة على تحمل زيادة الطول تصل نسبتها من 500 إلى 100 % ومن ثم ترتد إلى شكلها الأصلي بعد إزالة السبب. وتنتج هذه المرونة من عملية ترابط شبكى بسيط بين السلاسل المكونة لها ومن أمثلتها المطاط.

المطاط (الطبيعى، الصناعى، المعدنى): كان أول من شاهد المطاط الطبيعى الرحالة كريستوفر كولومبس عندما وصل إلى هايتى عام 1493 ورأى بعض الأطفال يلعبون بكرة غريبة ترتد من سطح الأرض عند قذفها. وفى عام 1521 م رأى بعض المستكشفين

الأسبان جماعات الوطنيين من أهل المكسيك يستخدمون مادة مرنة مستخرجة من إحدى النباتات وكان اسمها الوطنى كاو أوتشو Cao Achu وهى تعنى فى لغتهم شجرة الدموع ، وذلك لأنهم كانوا يقومون بتشريط لحاء هذه الأشجار فيخرج منها لبن نباتى يجمعونه فى أوانٍ خاصة، وقد اشتق الاسم الشائع للمطاط وهو كاوتشوك Caoutchouc من هذا الاسم الوطنى.



شكل رقم (14) جمع المطاط الطبيعى من شجر المطاط.

ولم يكن للمطاط أى فائدة معروفة فى ذلك الحين وإن كان جوزيف بريستلى الذى اكتشف غاز الأكسجين، قد وجد عام 1766 م أن المطاط يمحو الكتابة بالرصاص من على الورق . لم تكن خواص المطاط تجعله صالحاً للأستخدام فى كل الأغراض ، فقد كان يلتصق بكثير من المواد، وسريع التأثير بالحرارة ولا يتحمل الإجهاد عند أستخدامه فى أشياء تحتاج إلى مرونة عالية.

أستخدامه فى صناعة الملابس الشتوية: وفى عام 1823م قام شاب إسكتلندى يدعى تشارلز ماكننوش بأستخدام المطاط الطبيعى اللزج فى صنع نسيج لا ينفذ منه الماء، وذلك

برش محلول شرابي القوام من المطاط على سطح القماش ، ثم تغطيته بطبقة أخرى من القماش نفسه ولصقها معاً بالضغط . وقد كانت هذه نقطة البداية في تصنيع المعاطف الواقية من المطر والتي عرفت فيما بعد باسم معاطف ماكنتوش .



شكل (15) تشارلز ماكنتوش

ولكن قماش هذه المعاطف في ذلك الوقت كان سريعاً ما يتجدد ويتحول إلى نسيج يابس في الجو البارد وتنطلق منه رائحة نافذة منفرة في الجو الدافئ أو الحار. إن المطاط الطبيعي هو العصاره المخثرة لبعض أنواع الأشجار الإستوائية المسمى بشجر المطاط ، وهو بوليمر أيسوبرين (2 - ميثيل - 1،3 - بيوتادين). ولكن ، ولكثرة استخدامات المطاط كان لا بد من إيجاد طريقة صناعية لإنتاج عدة أنواع من المطاط تتناسب واستخداماتها المتنوعة ، ولكي تغطي احتياجات السوق .



شكل رقم (16) جمع المطاط الطبيعي في سيرى لانكا

المطاط الصناعي: يصنع المطاط الصناعي من البترول وذلك عن طريق البلمرة. ظل المطاط الطبيعي المفلكن دون منافس نحو قرن من الزمان، وانتشر استخدامه بصفة خاصة في إطارات السيارات والجرارات وغيرها من الأغراض. ونظراً للتوسع الصناعي الذي حدث في بعض دول العالم في بداية القرن العشرين، فقد أصبحت كميات المطاط الطبيعي المنتجة من مزارع أشجار الهيفيا غير كافية لمقابلة احتياجات مختلف الصناعات، ولذلك كانت هناك حاجة ملحة لاستنباط مادة أخرى مشابهة لها نفس خواص المطاط الطبيعي ويمكن استعمالها بديلاً له. وكانت أولى هذه المحاولات على يد بعض علماء الكيمياء في ألمانيا، فعندما قامت الحرب العالمية الأولى عام 1914 م انقطعت موارد المطاط الطبيعي الآتية من الشرق الأقصى عن ألمانيا، ولهذا شعرت ألمانيا بحاجاتها الشديدة لإيجاد بديل لهذا المطاط. وكان على علماء الكيمياء أن يجدوا أولاً تركيب المطاط الطبيعي حتى يستطيعوا القيام بتحضير مادة مشابهة لها، وقد كان العالم الشهير فاراداي أول من اكتشف أن المطاط الطبيعي يتكون من عنصرى الكربون والهيدروجين فقط، وأن نسبة وجودهما فيه هي خمس ذرات من الكربون إلى ثمانى ذرات من الهيدروجين، أى أن صيغة المطاط الطبيعي الأولية هي C_5H_8 .



شكل (17) صور لعالم الكيمياء والفيزياء فاراداي.

وقد تم فصل مركب غير مشبع من المطاط بتقطيره، وسمى هذا المركب أيسوبرين، وتم التعرف عليه عام 1860 وأمكن تحويله بعد ذلك إلى بوليمر سمي بولي أيسوبرين يشبه المطاط الطبيعي في صفاته. وبناء على هذه المعلومات نجح الألمان في أثناء الحرب

العالمية الأولى فى تحضير نوع من المطاط ببلمرة مركب غير مشبع يعرف باسم ثنائى ميثيل بيوتادايين وأطلق عليه اسم المطاط المثللى، ولكن أوقف إنتاجه بعد ذلك لارتفاع تكلفته وعدم صلاحيته للاستعمال فى كل الأغراض. وقد نجحت شركة باير الألمانية عام 1935 م فى إنتاج نوعين من المطاط، عرف أولهما باسم بونا S وهو يحضر ببلمرة مشتركة للبيوتادايين والأكريلونتريل، وقد استعملت فى هذه البلمرة عوامل مساعدة مثل فوق بورات الصوديوم، وبعض فوق الأكاسيد الأخرى. ويمتاز مطاط بونا S بعد فلكنته بمقاومة لفعل النار، وعدم تأثره بطول مدة التخزين، وكذلك بمقاومته الكبيرة للبرى والسحب، أما مطاط بونا N فيمتاز بمقاومته العالية للأنفخ بزيت البترول ومنتجاته، كما يتميز بخواصه العازلة للكهرباء. وهكذا نرى أن الكيمياء قد ساهمت بشكل فعال فى سد احتياجات السوق العالمى ومختلف الصناعات بتقديمها لأنواع متعددة ومتغيرة الخواص من المطاط الصناعى شديد الأحتمال، مثل مطاط النتريل والإيثيلين بروبيلين، والمطاط الفلورى والمطاط الحرارى والمطاط الرغوى وغيرها، يستخدم المطاط الصناعى فى الكثير من الصناعات التى تعتمد عليه بشكل أساسى، ومن هذه الصناعات صناعة الأثاث والسيارات والثلاجات ومواد البناء والأحذية وصناعة النسيج وصناعة إطارات السيارات والأشرطة والسيور والحقائب والأرضيات والإسفنج الصناعى.

صناعة المطاط وراتنجات البولى استر: تستخدم مشتقات البولى ستيرين على شكل راتنجات تحدث فيها تفاعلات كيميائية، فيكون الأستيرين مع البيوتادايين بوليمر مشترك يعتبر من أكثر أنواع المطاط استخداماً، ويستعمل لصنع إطارات السيارات والخراطيم والسيور واللواصق.

مطاط SBR: تدخل مادة الأكريلونتريل بالتفاعل مع مادة البوتادايين والأستيرين فى صناعة المطاط الصناعى SBR المستخدم فى صناعة الأدوات المطاطية فى السيارات والأنابيب والأدوات المنزلية وأجهزة التليفون.

مطاط إيثيلين- بروبيلين: ينتج هذا المطاط المسمى EPDM من البلمرة المشتركة بين الإيثيلين والبروبيلين باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيجلر و ناتا عند درجة حرارة

40م بوجود كميات بسيطة من الدايينات، تعتمد نوعيتها على نوع المطاط المرغوب فيه، ومن هذه الدايينات الأيزوبرين والبيوتاديين و (-1، 3هكساديين) وغيرها، يستخدم هذا المطاط في صناعة اطارات السيارات وفي تغليف الأسلاك وفي صناعة الأنابيب المطاطية والأحزمة والأحذية وغيرها.

مطاط البيوتاديين: ينتج هذا المطاط بلمرة البيوتاديين باستخدام العوامل المساعدة التناسقية مثل عوامل زيغلر وناتا معطياً البيوتاديين المتعدد Polybutadiene. تنتج مادة البيوتاديين عادة من مخزون تغذية النفط، إذ يتم فصله من غازات تكسير النفط. كما يتم انتاج البيوتاديين أيضاً بواسطة عمليات نزع الهيدروجين أو الأكسدة ونزع الهيدروجين من البيوتيلين في وجود حفاز أكسيد الأنثيمون في حرارة 400 - 450 درجة مئوية تحت ضغط 2 جو مع الاحتفاظ بنسبة الهواء الى بخار 1: 8، 1. ويمكن إنتاج البيوتاديين من الكحول الايثيلي بواسطة طريقتين: الطريقة الأولى يتم فيها تحويل الكحول الايثيلي الى أسيتالدهايد، الذي يتكثف الى كروتون الدهايد ثم الى بيوتاديين، أما الطريقة الثانية فيتم فيها إمرار أبخرة الكحول الأيثيلي والأسيتالدهايد فوق سليكا جيل محملة بأكاسيد الزركونيوم في درجة حرارة 320 - 350 م⁵ يتبلر البيوتاديين عن طريق بلمرة الكتلة أو تكنولوجيا المستحلب بواسطة بلمرة الشقوق الحرة لتكوين أنواع مختلفة من مطاط البيوتاديين. يستخدم هذا المطاط في صناعة اطارات السيارات بعد مزجه بنسب محددة من مطاط يسمى ستيرين بوتاديين.

مطاط النتريل بوتاديين: يجرى إنتاج هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة لأحاديات الأكريلونتريل مع البيوتاديين وتتراوح نسبة الأكريلونتريل إلى البيوتاديين ما بين 18 - 50 %، وتؤدي الزيادة الكبيرة في نسبة الأكريلونتريل إلى انخفاض مرونته ونقصان قابلية البوليمر المشترك على التمدد والتقلص، كما تؤدي إلى الإقلال من مقاومته لدرجات الحرارة المنخفضة. يتميز هذا النوع من المطاط بمقاومته العالية للزيوت والمذيبات العضوية، ولهذا فقد استخدم في صناعة الأنابيب الناقلة للوقود، ومستودعات الوقود الذاتية الإلتحام المستخدمة في الطائرات. ويعد أكثر أنواع المطاط استخداماً، بحيث أنه أخذ

مكان المطاط الطبيعي في معظم أغراض استخدامه، هو نيوبرين Neoprene الناتج من كلوروبرين أو 2 - كلورو - 1، 3 - بيوتاديين .

مطاط الأستيرين : يتبلر الأستيرين مع البيوتاديين بأى نسبة والمنتج الناتج يتركب من 70 % بيوتاديين ، 30 % استيرين - بيوتاديين .

مطاط الكلوروبرين : مطاط الكلوروبرين مطاط له استخدامات خاصة ويتميز بمقاومة الحرارة والزيوت والأوزون ، هذا النوع من المطاط محور بالكلور والكبريت لاكسابه خاصية المقاومة العالية للتمزق . كما يمكن إضافة غراء الكازين إلى مستحلب من المطاط المكلور ، والغراء الناتج يمكن استخدامه كمادة لاصقة للأنواع البديلة للجلد الطبيعي وخاصة الأنواع البلاستيكية الغير مبطنة بالأقمشة . وحيث أن غراء الكازين من المواد العضوية سريعة التأثير بالميكروبات والبكتيريا ، لذلك يجب إضافة بعض المواد الحافظة والمقاومة لتكاثر البكتيريا والميكروبات . ومن أمثلة المواد الحافظة المستخدمة: كبريتات النحاس ، كلوريد النحاس ، بيتانافثول ، كريازوت ، خامس كلوريد الفينول ، ثيمول .

مطاط البولى يوريثان : أنتج هذا النوع من المطاط بواسطة شركة باير عام 1950 ويتميز بأن له خواص متوسطة بين البولى استر والبولى أميد وله تطبيقات عديدة في مجال المواد اللاصقة والنسيج والرخويات المرنة والصلبة ، ولذلك يدخل في صناعة الآثاث والسيارات والثلاجات ومواد البناء والأحذية .



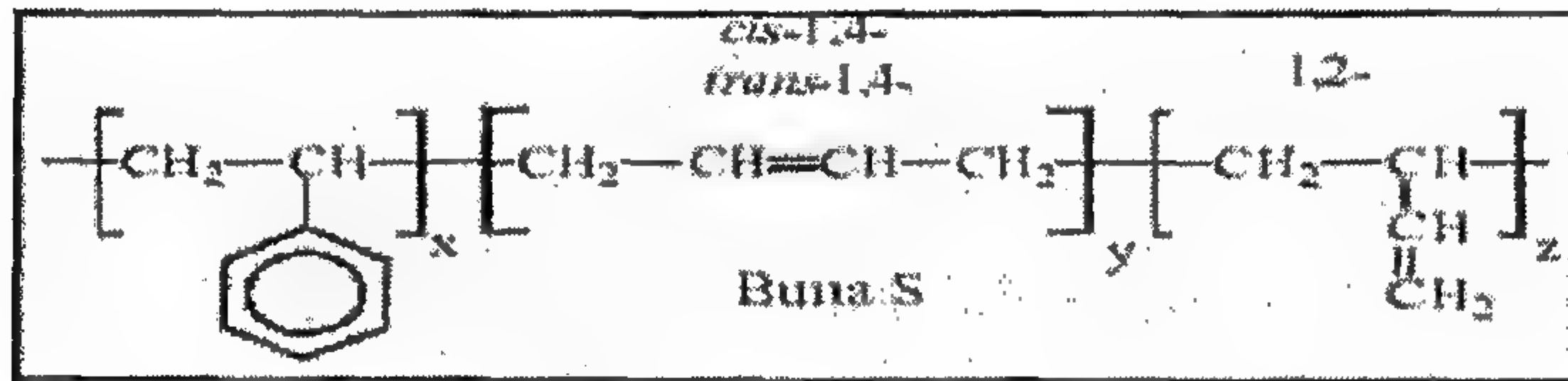
الوحدات المتكررة للمطاط السليكوني

سلسلة المطاط السليكوني

شكل (18)

مطاط بونا: يطلق إسم بونا على أحد المطاط الصناعى والذي صنع أول مرة في ألمانيا في عملية بلمرة للبيوتاديين مع الصوديوم كمادة حفازة ، وكانت العملية تتم عند درجة حرارة 50م⁵ لتعطى مطاط البونا المرقم مثل بونا أس (مطاط ستيرين البيوتاديين)

أما اليوم فان البلمرة الأسهامية للبوتادايين والأستيرين تجرى غالباً في الحالة المائية، ومن الممكن في المفاعلات الأحدث أن تتم هذه العملية لتنتج الصورة الراهنة المعروفة باسم ستيرين. ويمكن بالتحكم في ظروف عملية البلمرة الحصول على أنواع مختلفة من مطاط البونا. ويمكن التوسع لزيادة الأنواع باتباع طرق مختلفة للمعالجة وباستخدام خلائط متنوعة. وقد أمكن في الآونة الأخيرة وبمساعدة ما يسمى حفازات زيغلر انتاج مادة ذات صفات قريبة جداً من صفات المطاط الطبيعي من البوتادايين أو اليزوبرن مثل مطاط بونا سى بى.



تركيب مطاط بونا S

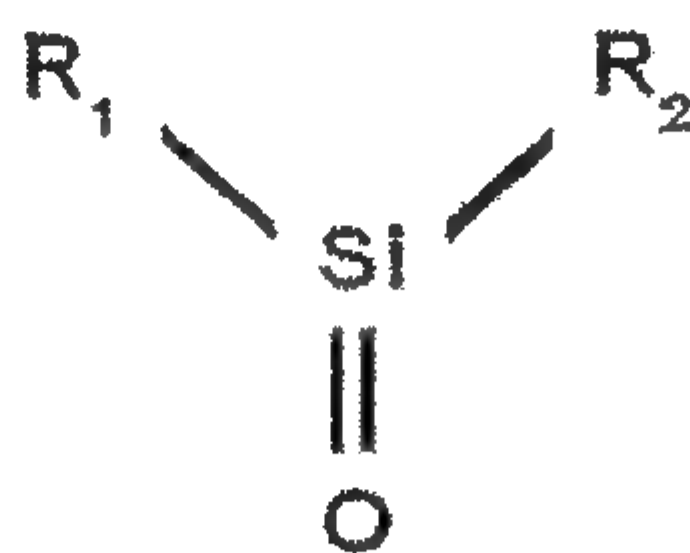
المطاط المعدنى: جاءت هذه التسمية لأنه يجمع بين الخصائص التوصيلية للمعدن وقابلية المطاط للتشكل. و إذا ما أثبت المطاط المعدنى نجاحه فإنه قد يغير آلاف المنتجات بصورة جذرية. ولك أن تتخيل على صعيد الاستعمال اليومى جهاز تليفزيون يمكن طيه ووضعها فى جيبك، أو أجهزة كمبيوتر محمولة غير قابلة للكسر، أو سيارات مهيأة لحماية الناس من الإصابات، أو لعب أطفال لا تنكسر، و أطرافاً صناعية عملية بشكل كبير، أو جيلاً من الطائرات ومركبات الفضاء بأجنحة مرنة تتحرك مثل أجنحة الطيور. ويتم إنتاج المطاط المعدنى بعملية تعرف باسم التجمع الذاتى المستقر الكهربائية، وتتكون من أخذ مادة كالكزاج مثلاً لاستخدامه كأساس ويتم تغطيسه بالتناوب فى حوضين مملؤين بالمياه، يحتوى الأول على أيونات موجبة والآخر على أيونات سالبة. وتؤدى هذه العملية المتكررة إلى تشكل طبقة تلو الأخرى على المادة الأساس، التى تتم إزالتها فى الخطوة النهائية ليصبح المنتج قائم بحد ذاته. و تعتبر هذه العملية طويلة ومملة. السليبيات المتوقعة باهظ الثمن، صعوبة الصيانة، غير قابل للتدمير. ويستخدم المطاط السليكونى لعمل

قوالب تصنيع للعديد من المركبات عند درجة حرارة الجو العادية وتستخدم السليكونات لسهولة تصنيعها وتطبيقها وطول فترة بقائها وتحملها العالي، كما أن لها مدى صلادة يتراوح ما بين Shore A8 to A28. وتستخدم غالباً لتصنيع وسباكة مواد مثل البولي إستر، الأيوكسي، البولي يوريثان، والشمع، والجبس، كما لا تحتاج إلى مركبات تحرير من القالب. كما أن المطاط السليكوني آمن على الجلد وغير سام، ومناسب جداً لعمليات السباكة.



شكل (19) استخدام قوالب المطاط السليكوني في سباكة البوليمرات

السليكونات Silicones أو بوليسيلوكسينات Polysiloxanes هي بوليمرات غير عضوية تحتوى على عمود فقري من سليكون-أكسجين ($\text{---Si-O-Si-O-Si-O---}$) مع مجموعات جانبية مرتبطة بذرات السليكون.



ويتواجد على شكل زيوت أو شحوم أو لدائن، وتستخدم في صنع المواد اللاصقة وزيوت التزليق والمطاط الصناعي. السليكون مادة كيميائية هلامية الشكل كثر استخدامها

فى عمليات الحشو والتكبير أو التضخيم تحقق تحت الجلد. أظهرت الدراسات بأن مثل هذه العمليات ليست سليمة تماماً حيث قد تظهر لها آثار جانبية قد تسبب التشوه أو حتى الموت. يستخدم السليكون كمادة لاصقة باستخدام الحرارة أو بدون استخدام الحرارة بالاعتماد على التركيب الكيماوية والغرض المستخدمة له.

أدخل استخدام حشوة السليكون فى منع الارتجاج أو لامتصاص الصدمات كأن توضع فى أحذية الرياضيين تساعدهم عند القفز. وتأثيره على الارتجاج الذى قد ينتقل للرأس ويسبب ارتجاجاً بالمخ فى بعض الأحيان. للسليكون استخدامات أخرى كثيرة فى الشرائح الإلكترونية وأشباه الموصلات. من مكونات السيليكون، السيليسيا (ثنائى أوكسيد السيليكون)، التى كانت معروفة فى القرون الوسطى، عرفت من قبل الكيميائيين انذاك، لكونها كثيرة التواجد فى المعادن تم استخلاص السيليكون لأول مرة عام 1824 م من قبل العالم السويدى برزيليوس. يتم استخلاص السيليكون عن طريق اختزاله بواسطة الكربون فى أفران حرارية كهربائية.



يدخل السيليكون على شكل قطع إلى الفرن بعد تنقيته من بعض الشوائب، حيث يتم احماؤه بواسطة أقطاب كهربائية إلى 3000 مئوية، ثم يجمع السيليكون السائل فى جيوب خاصة ويتم مزجه مع الهواء لأكسدة الشوائب، ويتم تبريده عن طريق وضعه فى قوالب أفقية.

تحضيره للصناعات الإلكترونية : تحضير السيليكون النقى : يتم عن طريق تفاعل (SiHCl_3) أو رباعي كلوريد السيليكون أو رباعي يوديد السيليكون، عن طريق تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة 300 مئوية، ثم يسخن إلى درجة 950° مئوية فى وجود الهيدروجين فنحصل على قطع من السيليكون النقى.

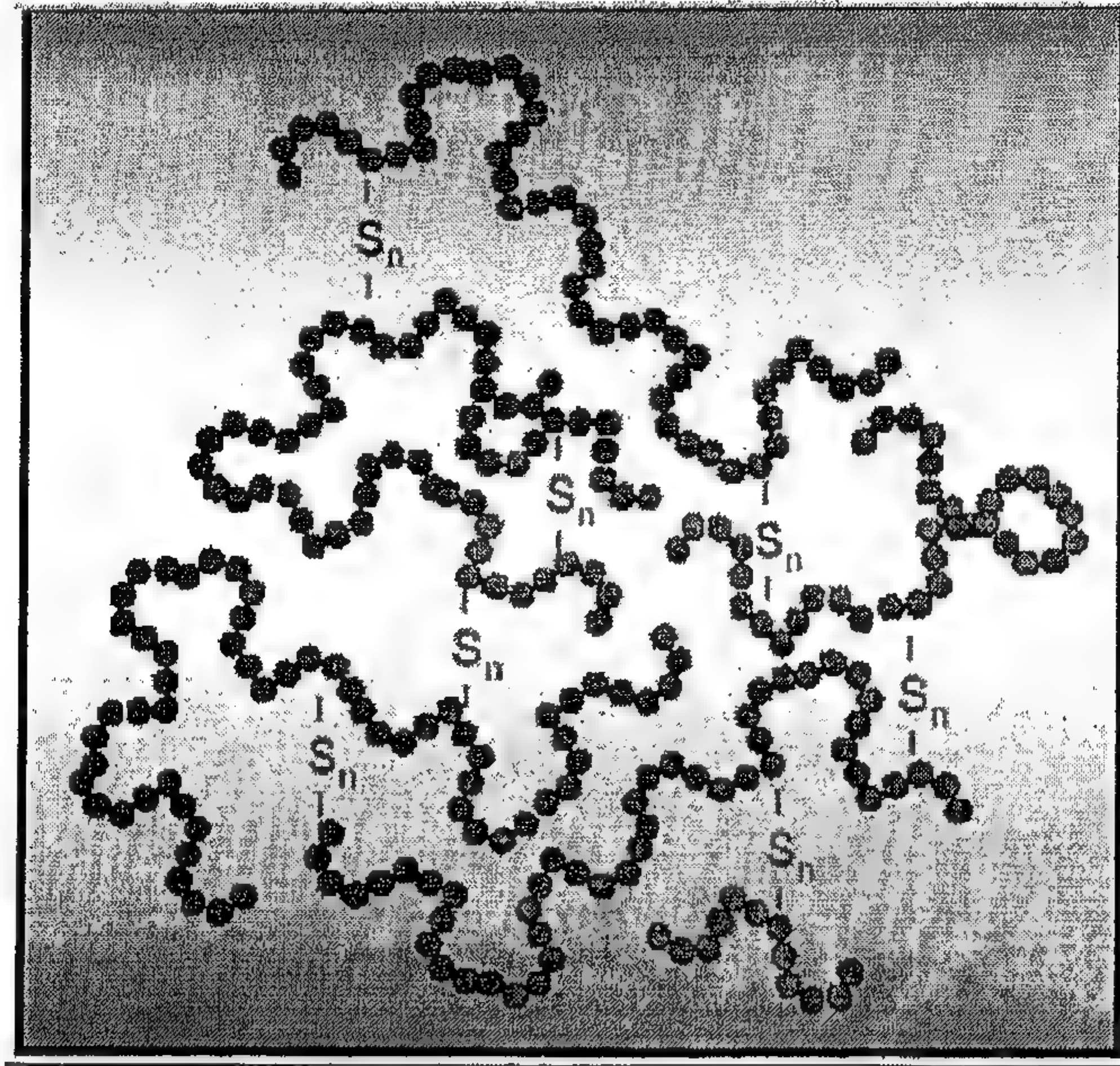
• فى صناعة الزجاج منذ القدم عن طريق إذابة السيليكا مع كربونات الكالسيوم وكربونات الصوديوم. رمال السيليكا تدخل فى تكوين السيراميك. الكوارتز يكون بلورات وهو يستخدم كمادة شفافة مثل زجاج الكريستال، المحتوى على أملاح الرصاص

ويستخدم فى صناعة المصابيح الكهربائية و النجف . تستخدم السيليكا الناعمة فى صناعة الخرسانة . وسيليكات الكالسيوم هى إحدى مكونات الأسمنت .

ثانياً: فلكنة المطاط: عملية كيميائية تجرى على المطاط بغرض زيادة قساوته وتقليل مرونته . فعند طبخ المطاط مع الكبريت ، فإن بعض جزيئات المطاط الخطية تتحد مع بعضها فى أماكن مختلفة بواسطة ذرات الكبريت فى بناء شبكى ، فتشكل بذلك ذرات الكبريت جسوراً بين خيوط المطاط ، مما يكسب المطاط مرونة أقل من المطاط الطبيعى . وكلما زادت الجسور بين ذرات الكبريت زادت صلابة المطاط وقلت مرونته . أكتشفت هذه الطريقة صدفة من قبل العالم تشارلز جودير عندما انسكب القليل من المطاط الساخن على صفحة ساخنة عليها آثار كبريت . الكبريتة أو التقسية تفاعل كىماوى تترايط فيه الجزيئات الخطية للمطاط فى شكل شبكة ثلاثية الأبعاد ويتم هذا عادة بمساعدة الكبريت وان أستخدمت البيروأكسيدات أحياناً لهذا الغرض . وكان جودير أول من قام بعجن المطاط الخام مع الكبريت وتسخين المزيج الى درجة 130م⁵ . ويفقد المطاط بعد هذه المعالجة لدونته ويكتسب درجة عالية من المرونة يحتفظ بها عبر نطاق واسع من درجات الحرارة ، وقابلية المطاط الخام للذوبان فى البنزين أعلى منها فى المطاط المكبرت . ونظرا لتعدد أنواع المنتجات التى تستخدم المطاط فمن الضرورى إضافة مواد أخرى غير الكبريت للمطاط الخام . وهناك مواد مختلفة تمزج مع المطاط فى آلات العجن مثل أسود الكربون والسليكا والطباشير وبخاصة فى الفرامل والزيوت والبرافين ومقاومات الأكسدة ، وهى عادة أكسيد الخارصين ومواد عضوية وغير عضوية ملونة أخرى . ولتسريع عملية الكبرته وتحسين خواص المواد المكبرته تضاف سرعات مختلفة مثل مشتقات حامض الكربونيك ثنائى الكبريت وميركابتوبنزوثيرازول . عملية الكبرته تحت الضغط فى قوالب عند درجات حرارة تصل إلى 150م⁵ وهى تستغرق وقتاً يتراوح ما بين دقائق قليلة وساعات عديدة ويعتمد هذا على درجة حرارة عملية الكبرته وحجم قطعة المطاط التى سيتم إنتاجها . وتستغرق كبرته إطار سيارة عادية حوالى نصف ساعة . ويمكن إضافة بعض مواد التسريع لأجراء عملية الكبرته عند درجة حرارة الغرفة . وتصنع بعض خلائط المطاط على شكل مقاطع خاصة



مثل الأنابيب المطاطية، أو الحواجب العازلة للمطر في نوافذ السيارات... الخ عن طريق البثق وتتم كبرته هذه المصنوعات في أوعية خاصة تحت الضغط. أما الخلائط الأخرى فتعالج عن طريق ضغطها بين دلافين لإنتاج ألواح في حجم وسمك معينين.



شكل (20) مخطط يوضح تركيب المطاط الطبيعي المفلكن بالكبريت.

شيء من تاريخ الصدف البلاستيكية؛

أنتج العالم السويدي schoenbein Joshua وبطريق الصدفة المجردة مركب النيتروسيلولوز عندما سكب محلول النيتريك المركز عن طريق الخطأ على طاولة المطبخ، وفي عجالة من أمره مسح الحامض المسكوب بممسحة ومنشفة من القطن، ليكتشف فيما بعد أنه بعمله هذا فانه في الواقع حول وعدل مركب السيلولوز وهو بوليمر طبيعي، إلى مركب جديد ذو خواص غريبة من أهمها أنه سريع الاشتعال، بل ويمكن تحويله إلى مواد شديدة الانفجار. ولأن صناعة المتفجرات والبارود كانت مغرية جداً من المنظور المالى، لذلك لم يلتفت هذا العالم إلى الخواص الأخرى لهذا المنتج الجديد كالمرونة والتمغظ.



شكل (21) صورة العالم schoenbein Joshua

وكان مخترع أمريكي آخر يدعى تشارلز جودبير، قد خرج للتو من السجن بسبب ديونه المتراكمة ليشغل نفسه لسنوات طوال في محاولة تحسين خواص المطاط الطبيعي. وفي أحد الأيام وعن طريق الإهمال، أو الصدفة أسقط قطعة من المطاط الطبيعي الخام مع الكبريت في موقد حار في المطبخ وعندما أزال المطاط من الموقد لاحظ أنه ما زال مرناً، الشيء الذي يفتقده المطاط الطبيعي عند التسخين، وهكذا تم اكتشاف عملية فلكنة vulcanization المطاط الطبيعي. حب الاستطلاع والفضول قاد كذلك إلى اكتشاف هام وتاريخي في علم البوليمرات وهو اكتشاف مادة النايلون على يد والاس كاروثرز.



شكل (22) والاس كاروثرز

في أول الأمر أنتجت الأبحاث بوليمر polyester الذي لم يكن له أي فائدة صناعية تذكر لأنه كان يكون مادة لزجة ليس لها شكل ثابت. لقد كاد منتج النايلون الأسطوري أن لا يرى النور لولا أن أحد مساعدي كاروثرز لاحظ أنه إذا وضع قضيب زجاجي في مادة

البوليستر ورفعه ببطء يكون خيط سلكي رفيع عند سحبه من الدورق . العجيب حقاً أن حب الفضول والأستطلاع لكيميائي آخر سوف يثمر بعد عدة عقود اكتشاف مركب بلاستيكي لا يقل قدراً من النايلون . هذا البوليمر الجديد هو التفلون teflon والذي تقدره النساء لأن استخدامه في أواني الطبخ يخفف عناء الغسيل عن الأنامل الرقيقة: لاحظ العالم بلانكت أن إحدى الإسطوانات لغاز مركب cf2=cf2 خفيفة الوزن ، وبدلاً من أن يتخلص منها ويطلب إسطوانة جديدة ، دفعه الفضول لأن يجهد نفسه ليقطع هذه الإسطوانة الحديدية الصلبة ويستطلع ما هو مصير الغاز المفقود. لقد وجد أن جدار الإسطوانة الداخلي مغطى بمادة شمعية بيضاء ، وعندما درس خواصها وجدها مادة كيميائية خاملة بشكل عجيب . وقد تنوع استخدام هذه المادة من أواني الطبخ وقدور المطابخ إلى المفاعلات النووية وبدلات وبزات رجال الفضاء. درس إضافي يمكن استخلاصه من المركبات الكيميائية الأخرى التي ظلمت عند تصنيفها بأنها عديمة الفائدة كبوليمر بولي أسيتيلين polyacetylene الذي ظل ردحاً من الزمن لا يعرف إلا بكونه بودرة سوداء كريهة المنظر وهشة و غير ذات جدوى . لكن في أحد الأيام حاول الكيميائي الياباني shirakawa أن يحضر هذا البوليمر بطريقة خاصة ، ولكنه وبطريق الخطأ أضاف كمية كبيرة جداً من حفاز catalyst كيميائي معين إلى وعاء التفاعل . ما أثار دهشته أنه بدل من أن يحصل على المسحوق الأسود التقليدي البشع حصل على مرآة فضية رائعة المنظر على السطح الداخلي لوعاء التفاعل . من المعلوم أن المرايا لا تتكون في الغالب إلا عن طريق ترسيب أيونات المعادن مثل الفضة على سطح زجاجي . وعندما حاول العالم الياباني حل هذه المعضلة وجد أن البوليمر الرائع الجديد يتمتع بخاصية أكثر روعة وأهمية وهي قدرته على التوصيل الكهربائي ، والبلاستيك الموصل للكهرباء ما هو إلا نوع من المعادن العضوية ، هذا الاكتشاف الذي يجمع النقيضين : العزل والتوصيل في مركب واحد سيفتح مجال واسع لتطبيقات واستخدامات متباينة للبلاستيك . هذه المعجزة تمت في أول الأمر باستخدام بوليمر عديم الفائدة التطبيقية Polyacetylene وعن طريق التحكم في ظروف بلمرته تم التحكم في التواجد الفراغي للروابط الكيميائية المزدوجة لتصبح في الوضع cis بدلاً من الوضع trans وبهذا أمكن للبوليمر الجديد أن

ينقل التيار الكهربائي. هذه المناورة الكيميائية البسيطة مكنت من تطبيقات صناعية كانت تعد ضرب من الخيال مثل إنتاج بطاريات بلاستيكية خفيفة الوزن بديلاً عن تلك المعدنية الثقيلة الوزن. وبهذا جعلت هذه البطاريات المطورة والخفيفة الهواتف النقالة حقيقة ماثلة للعيان. هذا النوع من البلاستيك يدخل كذلك في تصنيع شريحة الاتصال للهواتف النقالة، وهي كذلك أساس عمل بطاقات الصرف البنكية و ما يشابهها من البطاقات الشخصية. يستخدم هذا البلاستيك كذلك في صناعة أشباه الموصلات عصب أجهزة الحاسب الآلية الحديثه. كما يستخدم أيضاً في بعض أجهزة إصدار أشعة الليزر. بهذه التقنية الفريدة أمكن إنتاج ما يعرف بنوافذ المباني الذكية المكونة من زجاج مغطى بطبقة بلاستيكية خاصة تغير من شفافيتها عند مرور تيار كهربائي، لذا فإن هذه النوافذ في الأيام المشمسة تكون داكنة اللون مما يساعد على تقليل أشعة الشمس والحرارة.

صناعة المطاط:

لقد جاء المطاط أصلاً من أمريكا الجنوبية حيث أستخدمه سكانها المحليون لصناعة كرات ذات خواص ارتداد فائقة وهذه هي الصورة التي عرف بها كولومبوس المطاط، لقد أنقضت قرون ثلاثة قبل أن تكون لهذه المادة استخدامات تجارية في أوروبا وكان أول استخدام لها هو مسح كتابات قلم الرصاص العادي، ثم جاءت بعد ذلك الاستخدامات التي أستخدمت من مرونتها. يستحيل حتى الآن الاستغناء عن المطاط الطبيعي الذي يمثل نسبة (40 %) من الاستهلاك العالمي، ولا يمكن تعويضه بالمطاط الصناعي المستخرج من البترول. وقبل الحرب العالمية الثانية، كان المطاط الطبيعي يشكل 100 % من صناعة المطاط ثم بعد ذلك لم يستطع إنتاج المطاط الطبيعي أن يغطي احتياجات دول العالم ومن ثم ظهرت وتطورت صناعة المطاط الصناعي، وأصبح مطاط الأستيرين بيوتاديين أكثر أنواع المطاط إنتاجاً بالأطنان ويتم إنتاج المطاط الصناعي في خطوتين الأولى بتحضير المونومير والثانية بلمرة المونومير.

عملية البلمرة الأسهامية: وفي عملية البلمرة الأسهامية التي تجرى عند درجة حرارة

5 مئوية تكون المواد الهيدروكربونية المراد بلمرتها مثل البوتاديين والأستيرين على هيئة مستحلب يحتوى على واحد من مكونتى المادة ذائباً فيها، أما الشق الثانى من المادة المنشطة فموجود فى المحلول المائى للمستحلب ويبدأ بالفعل المشترك للمواد المنشطة عملية البلمرة. ويمكن التحكم فى حجم جزيء البوليمر الناتج عن طريق إضافة بعض المواد. وللجزيئات الضخمة المشكلة بهذه الطريقة وهى جزيئات عملاقة بالغة الطول على هيئة فتيل له أفرع تسمى السلاسل الجانبية. وتتوقف عملية بلمرة المونوميرات بعد تفاعل حوالى 60 % من هذه المواد ويكون المنتج فى هذه المرحلة على هيئة عصارة شبيهة بعصارة المطاط الطبيعى، وعندئذ تفصل المونوميرات التى لم تتفاعل من هذه العصارة، و تضاف المواد المثبتة وتتخثر العصارة بعد ذلك بأضافة الأحماض والأملاح، ثم تغسل المادة الصلبة الناتجة وتجفف على مراحل متعددة. ولتحويل البونا الى منتجات مطاطية تعالج فى آلات العجن بإضافة مواد مختلفة تضبط قابلية المطاط للتشكيل، ومن هذه المواد الزيوت والبارافين والأحماض الدهنية والقار والبتيومين وأسود الكربون وأكسيد الخارصين والطباشير والسليكا والكاولين ومواد عضوية وغير عضوية مطحونة طحناً جيداً ويضاف الخليط فى الكبرته مادة مسرعة للكبرته مثل (ميركابتو بنزو ثيازول)، تترايط الجزيئات الخيطية فى شبكة ثلاثية الأبعاد يكون الكبريت فيها روابط الأتصال. وتسمى هذه العملية التراط العرضى ونتيجة لذلك يفقد المطاط المصنع لدونته ويكتسب عوضاً عنه درجة عالية من المرونة، كما يكتسب خواص أخرى مثل مقاومة التآكل ويستخدم مطاط البونا فى صناعة اطارات السيارات وكثير من المنتجات الأخرى. وهناك أنواع أخرى كثيرة من المطاط الصناعى غير البونا منها بيربونا هيكار، كيموجوم، بوتابرين وهى مطاطات من نتريل البوتادين مقاومة للزيوت. وقد تم أثناء الحرب العالمية الثانية تطوير نوع من المطاط الصناعى أسمه المطاط الحكومى من نوع الأستيرين فى الولايات المتحدة واستخدامه على نطاق واسع ومن الأنواع الأخرى مطاط بيوتيل ونيوبرين.

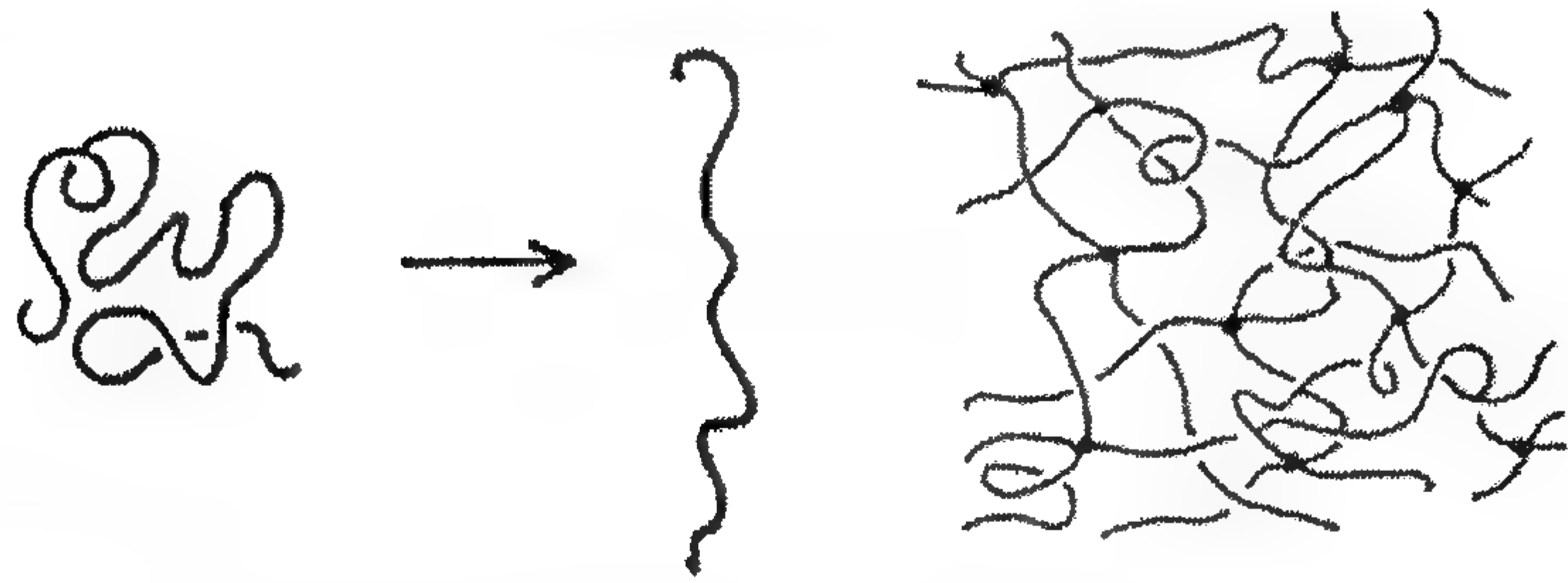
صناعة المطاط من زيوت الاسماك: أكدت الدراسات الحديثة أن ما يزيد عن ثلث الناتج العالمى من الأسماك يوجه لأغراض التصنيع ومن أهمها زيوت الأسماك منخفضة

الجودة التي تستعمل في الطلاء وصناعة المطاط الصناعي وأحبار الطباعة والراتنجات والتشحيم والصابون والمنظفات وأدوات التجميل والمبيدات. وتحتوى قشور السمك وكذلك القشريات البحرية على مادة الكيتين وهى عبارة عن مادة من السكريات العديدة التى توجد فى الماء نتيجة لتحلل القشور طبيعياً ، وهى مادة تستخدم فى العديد من الأغراض الطبية والصناعية والزراعية. وتنتج كل من اليابان وأمريكا هذا المركب بشكل تجارى تحت اسم شيتازين ، حيث يستخدم فى صناعة خيوط الجراحة وكرقع للجلد وفى صناعة المستحضرات الطبية وكلاصق طبى للحروق .

المطاط الاسفنجى: ينتج المطاط الأسفنجى عادة من العصرة بأضافة بعض المواد لها لتحويلها الى عصارة رغوية مليئة بالفراغات ، تتم كبريتها بعد ذلك ، ويمكن لصق بعض خلائط المطاط بالمعادن لتحقيق ارتباط دائم بينهما. ويحتوى المطاط اللين على 15-55% من الكبريت والمطاط المقسى على 15 - 30 % . وعندما يتطلب الأمر أكساب المنتجات المطاطية صفات خاصة مثل المقاومة العالية للأنفخاخ فى المحاليل العضوية ، أو لتأثير الضوء أو درجات الحرارة العالية ، فقد يكون من الضرورى استخدام أنواع معينة من المطاط الصناعى مثل مطاط بيربيونان أو بوتيل .

بنية البوليمرات: تعتمد البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية على نوع الروابط التى تربط الذرات فى السلسلة البوليمرية ، ولعل وجود الأيزوميرات الفراغية ، أى وجود تراكيب cis و trans فى السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك . وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية مختلفة بسبب الدوران حول الرابطة المفردة ، وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو مصهور . إن أمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات الهندسية المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى ، وما تقسية المطاط (الفلكنة) لغرض زيادة صلابته وتقليل مرونة إلا مثلاً لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية . وتعتمد الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية اعتماداً كلياً على درجة الحرارة ، فلو تصورنا مثلاً مصهور بوليمر معين ، حيث تكون السلاسل

البوليمرية في المصهور حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المصهور في هيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل، ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى مصهور، بتأثير التسخين المنتظم ثم ضغط المصهور إلى قوالب التشكيل، وعند تبريد مصهور البوليمر يأخذ البوليمر شكل قالب التشكيل وتسمى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة. وعند خفض درجة حرارة المصهور تنقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية. ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية حيث يتحول البوليمر من مصهور لزج إلى مصهور صلب قوى، وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي T_g ، وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الحراري تنقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول إلى مادة صلبة هشة. وأما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقال الزجاجي فيمتاز بالمرونة. ويمكن ملاحظة هذه التغيرات مع المطاط، على سبيل المثال، لو أخذنا المطاط البيوتيلي مثلاً، الذي تبلغ درجة انتقاله الزجاجية $T_g - 50$ م⁵ ففي درجة حرارة الغرفة 25 م⁵ يكون مرناً مطاطياً لأن هذه الدرجة الحرارية تكون فوق درجة انتقاله الزجاجية، ولكن عند تبريده بواسطة النيتروجين المسال إلى -100 م⁵ يتحول هذا المطاط إلى مادة هشة قصيفة سهلة التكسر ويفقد الصفات المطاطية تماماً. وتحدث ظاهرة لبعض البوليمرات عند تبريد مصهورها بشكل بطيء تسمى التبلور، ولكن يشترط وجود متطلبات معينة لحدوث التبلور مثل الانتظام الفراغي للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية، وطبيعة المجاميع المعوضة على سلسلة البوليمر. ويحدث التبلور في البوليمرات على هيئة مناطق متبلورة موزعة بين المناطق غير المتبلورة amorphous regions ولا يأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.



شكل (23) شبكة التركيب المطاطي شكل (24) تشوية في سلاسل المطاط.

القوى الجزيئية في البوليمرات: intermolecular forces in polymers

يوجد نوعان من الارتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمرات وهما:
النوع الأول: هي الروابط الأولية وهي المسئولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها، وتمثل الروابط التساهمية covalent bonds الغالبة المطلقة في معظم البوليمرات، وهذه الروابط هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

النوع الثاني: عبارة عن قوى ثانوية توجد بين السلاسل البوليمرية، أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. ولهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وهناك نوع آخر من الارتباطات ناتجة عن التشابك الفيزيائي e^- tanglement للسلاسل البوليمرية الطويلة.

الرابطة التناسقية في البوليمرات: co-ordination bonds

توجد في بعض البوليمرات غير العضوية والشبة عضوية نوع من الروابط التناسقية والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالرابطة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

الرابطة الأيونية في البوليمرات: ionic bonds

الروابط الأيونية غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ بغرض تقسية البوليمرات (أي تشابك سلاسلها مع بعضها)، وخصوصاً بعض الراتنجات الطبيعية بغرض تكوين بوليمرات متشابكة عرضية



crosslinked polymers ، وقد أدخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تسمى الأيونومرات حيث تمتاز بصفات ممتازة مثل القوة والمرونة ، وقابلية التلاصق الكبيرة ، ومقاومتها للدهون ، وهي تستعمل في مجال تغليف الأغذية وكمواد لاصقة طبية plasters وفي صناعة الأحذية .

الروابط الفلزية في البوليمرات؛ Metallic bonds in polymers

تعتبر الروابط الفلزية غير مألوفة حتى الآن في مجال البوليمرات ، ولكن تعتبر الروابط الموجودة في المركبات العضوية المعدنية (فلز- مركب عضوي) الأساس في إحدى الأصناف البوليمرية الهامة المعروفة ببوليمرات الميثالوسين ، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فيثالوسيانين .

القوى الثانوية الموجودة بين جزيئات البوليمرات؛

توجد بين جزيئات البوليمرات قوى ثانوية تعرف بقوى فان دار فالز ، ومن أهم أنواعها مايلي :

أ- قوى الاستقطاب؛ Dipole forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة ، أو مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر ، ويكون لمثل هذه الجزيئات أو المجموعات عزم قطبي dipole moment أي يكون لها قطبان مختلفي الشحنة ، وهذا يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة ، ويعتمد هذا النوع من القوى على درجة الحرارة .

ب- قوى الحث؛ induction forces

يعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر ، حيث تؤثر هذه المجاميع على مايحيط بها من الجزيئات أو المجاميع الغير مستقطبة فتؤدي إلى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات او المجاميع . ولا تعتمد قوى الحث على درجة الحرارة .

ج - قوى الانتشار: Dispersion forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الألكترونية المختلفة التي تتخذها الألكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الألكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تسمى بقوى التجاذب الانتشارية. إن هذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية، وإن هذه القوى الانتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

د - الروابط الهيدروجينية:

توجد هذه الروابط بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج الكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الروابط الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين في نفس الجزيء وتدعى حينئذ بالروابط الهيدروجينية ضمن الجزيء، أو تكون الروابط الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتسمى حينئذ بالروابط الهيدروجينية بين الجزيئات. ومن أهم المجاميع القادرة على تكوين الروابط الهيدروجينية مجاميع الكربوكسيل ($\text{COOH}-$) ومجاميع الأميدات (CONH_2-) والأمينات (NH_2-) والهيدروكسيل ($\text{OH}-$) وغيرها. ولوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للروابط الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وتتراوح طاقة الرابطة الهيدروجينية ما بين $(12.4 - 29.4 \text{ KJ/mol})$.

تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمرات:

للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الانصهار ودرجة الانتقال الزجاجي والزوجة، والذوبان والثبات الحراري والتبلور وغيرها. يعبر عن هذا مقدار القوى الجزيئية في البوليمرات بدلالة طاقة التماسك e_{cohesive} -ergy والتي تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لأبعاد جزيء من المادة في حالتها السائلة

أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة وتكون هذه الطاقة مقاسة عادة بوحدة الحجم، وتسمى في هذه الحالة بطاقة التماسك، أو كثافة طاقة التماسك، وتكون هذه الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامي بالنسبة للمواد الصلبة. وتختلف طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات نسبياً عما هو للمركبات البسيطة لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية، لذلك تكون طاقة التماسك للجزء الواحد كبيرة جداً حتى أكبر من طاقة الروابط الأساسية الموجودة في سلسلة البوليمر، وعليه يبدأ جزء البوليمر بالتفكك قبل أن يتطاير وينفصل عن الجزيئات الأخرى. ولطاقة التماسك في البوليمرات تأثير كبير على درجة انصهار البوليمر ودرجة انتقاله الزجاجي.

ويوضح الجدول التالي رقم (5)

اعتماد بعض الخواص الفيزيائية على كثافة طاقة التماسك

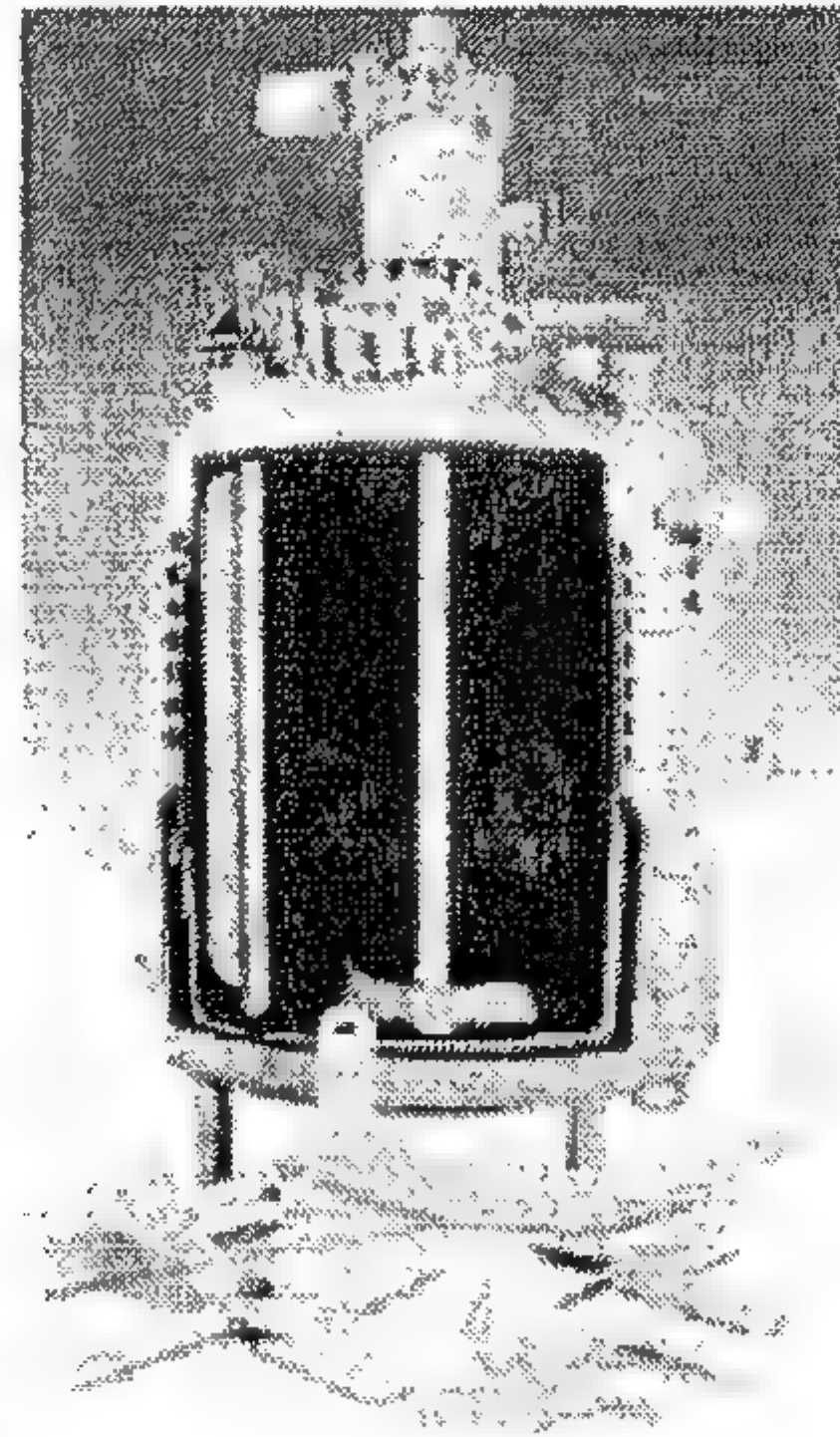
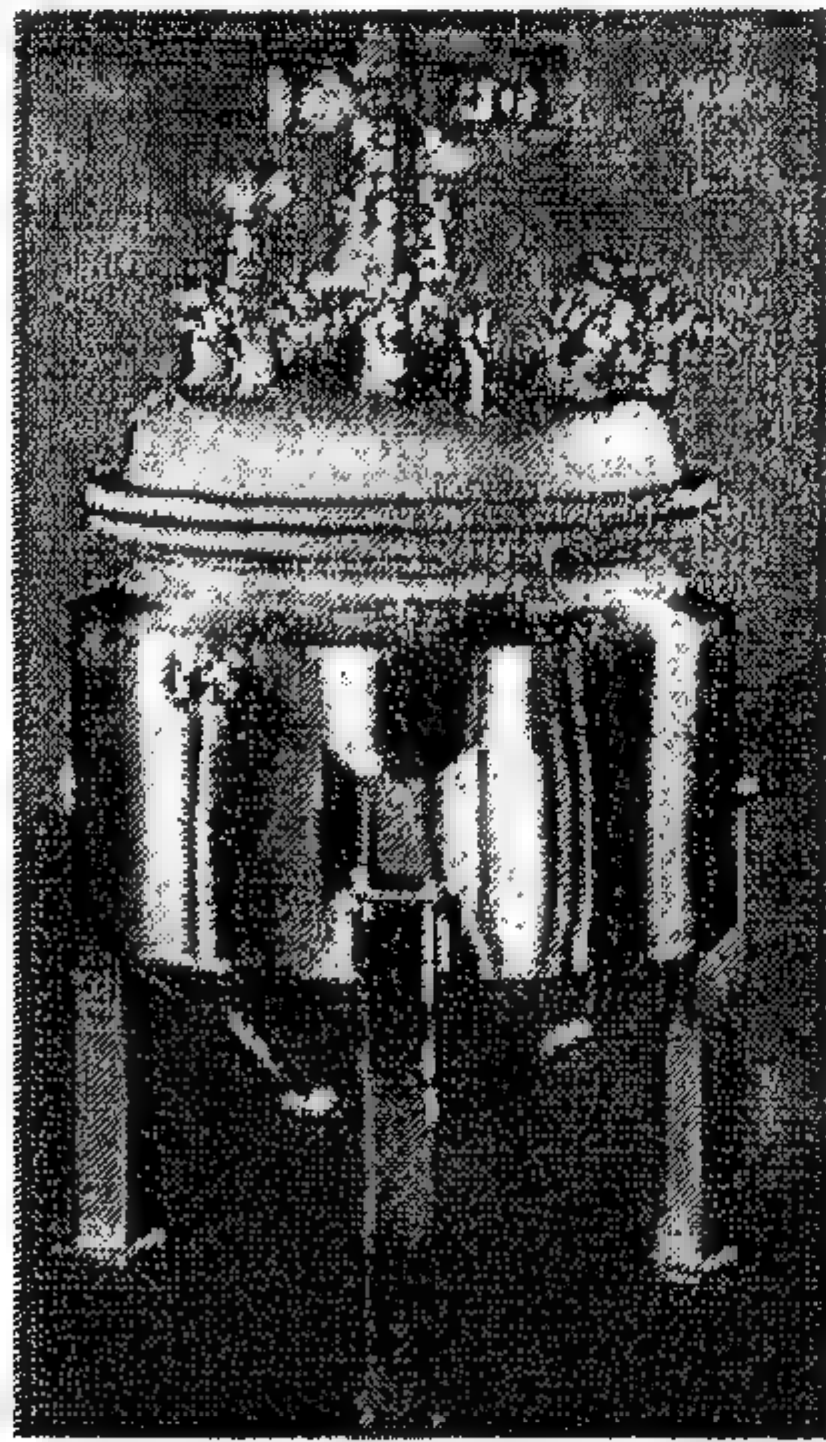
اسم البوليمر	وسيط الأذابة (كثافة طاقة التماسك) δ	درجة الانتقال الزجاجي T_g °م	درجة الانصهار البلورية T_m °م
بولي إيثيلين	7,9	-125	141
بولي برويلين	8	-20	165
بولي كلوريد الفينيل	9,5	87	190
بولي إيزوبيوتيلين	7,8	-50	10
بولي إيزوبين (سيس)	8,1	-72	28
بولي ستيرين	8,6	100	239
بولي ميثيل ميثا أكريلات	9,1	105	—
بولي تير فيثالات الأيثيلين	10,7	69	267
نايلون 66-	13,6	50	265
بولي اكريلونيتريل	15,4	120	317

يمكن حساب كثافة طاقة التماسك للبوليمرات من حاصل جمع كثافة طاقة التماسك للمجاميع المكونة لسلسلة البوليمر، ويمكن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القادر على إحداث انتفاخ للبوليمر. ويعبر عادة عن قيم كثافة طاقة التماسك بدلالة وسيط الأذابة solubility parameters والذي يرمز له بالرمز δ حسب العلاقة التالية: $\delta = (\text{كثافة طاقة التماسك})^{1/2}$.

ويلاحظ من الجدول أن للبوليمرات المطاطية كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً، أي أن القوى الجزيئية في هذه البوليمرات ضعيفة نسبياً، أو أن للجزء حرية حركة موضعية أكثر. أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً، أي تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة. وبالنسبة للبوليمرات الثلاث الأخيرة فإن طاقة التماسك عالية جداً بسبب وجود مجاميع مستقطبة في هذه البوليمرات. وتمتاز هذه البوليمرات بالقوة والمتانة، وبالتالي فهي ملائمة لصناعة الألياف الصناعية التي تتطلب مثل هذه الخصائص.

الآثار الضارة للبوليمرات: إلى جانب الوجهة المشرق للمواد البلاستيكية وما أضفتها على حياتنا وحضارتنا من متعة ورفاء، فإن لها وجهاً آخر هو الوجهة السلبية ويتجلى هذا في كون البوليمرات التركيبية أحد عوامل تلوث البيئة نتيجة عدم امتلاك الأحياء الدقيقة الموجودة في التربة لأنزيمات تمكّنها من تفكيك تلك البوليمرات لأن هذه الأخيرة ببساطة لم تظهر إلى الوجود بطرق وعمليات طبيعية. وهكذا فإن تراكم هذا الكم الهائل من البوليمرات كل يوم دون تحلل وتفسخ يمثل مشكلة بيئية تتفاقم باستمرار، وسوف نتعرض لهذا الموضوع في فصل مستقل بعنوان البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي، وهو أحد الحلول لهذه المشكلة.

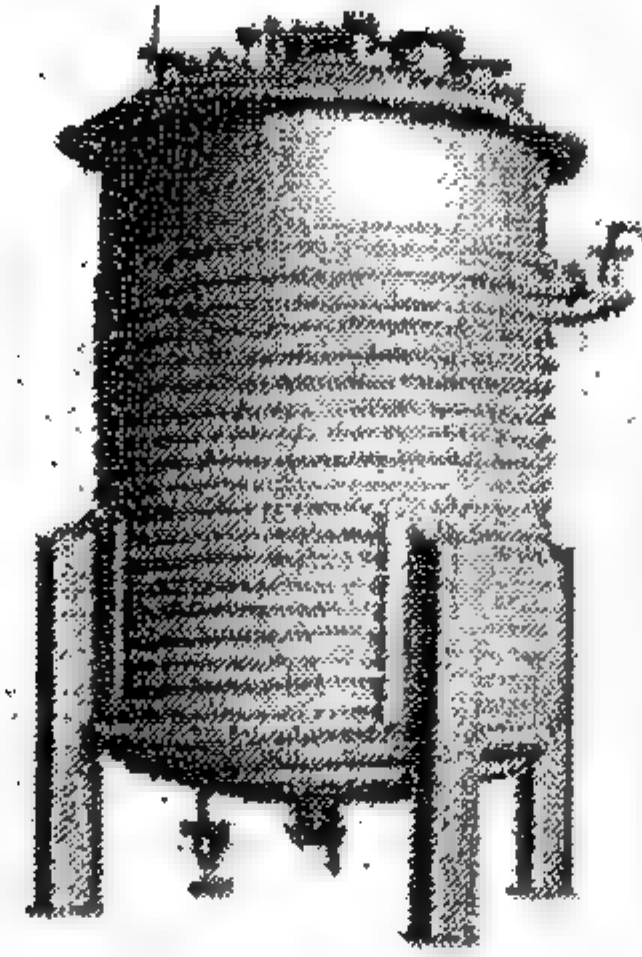
المفاعلات الكيميائية: تختلف المفاعلات الكيميائية من حيث حجمها وطريقة تشغيلها وشكلها الهندسى ، ويمكن تقسيمها إلى ثلاثة أقسام يمكن تصنيف المفاعلات على أساسها .
أولاً: التقسيم طبقاً لطريقة تشغيل المفاعل: بصفة عامة تعمل المفاعلات بالطريقة الدفعية (نظام الوجبات Batches) حيث يستخدم المفاعل الدفعى لمستويات الإنتاج الصغيرة ، أو لأجراء التفاعلات الجديدة معملياً ، أو لأجراء العمليات التى يصعب إجراؤها بشكل مستمر كما هو الحال فى الصناعات الدوائية ، أو الصناعات الكيميائية الحيوية . ويشحن المفاعل الدفعى فى البداية بالمواد المتفاعلة من فتحات مخصصة لذلك فى الجزء العلوى من جسم المفاعل . ويمكن الحصول على نسبة تحول كبيرة إلى نواتج إذا ترك المفاعل يعمل لفترة زمنية طويلة . وعادة مايكون المفاعل مزوداً بقلاب ميكانيكى لضمان إنتظام تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحرارة داخل المفاعل . وفى نهاية زمن التفاعل يتم تفريغ شحنة المفاعل ، ثم ينظف ويعاد ملؤة بشحنة جديدة من المواد المتفاعلة لبدء دورة جديدة ، ويتضح من هذا الوصف أن تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل يعتمد فقط على الزمن ، كما يتضح كذلك أن معدل الإنتاج من المفاعل الدفعى يكون صغيراً نسبياً مع إرتفاع تكلفة التشغيل .



شكل (25) المفاعل الدفعى الذى يعمل بنظام الوجبات المتقطعة.

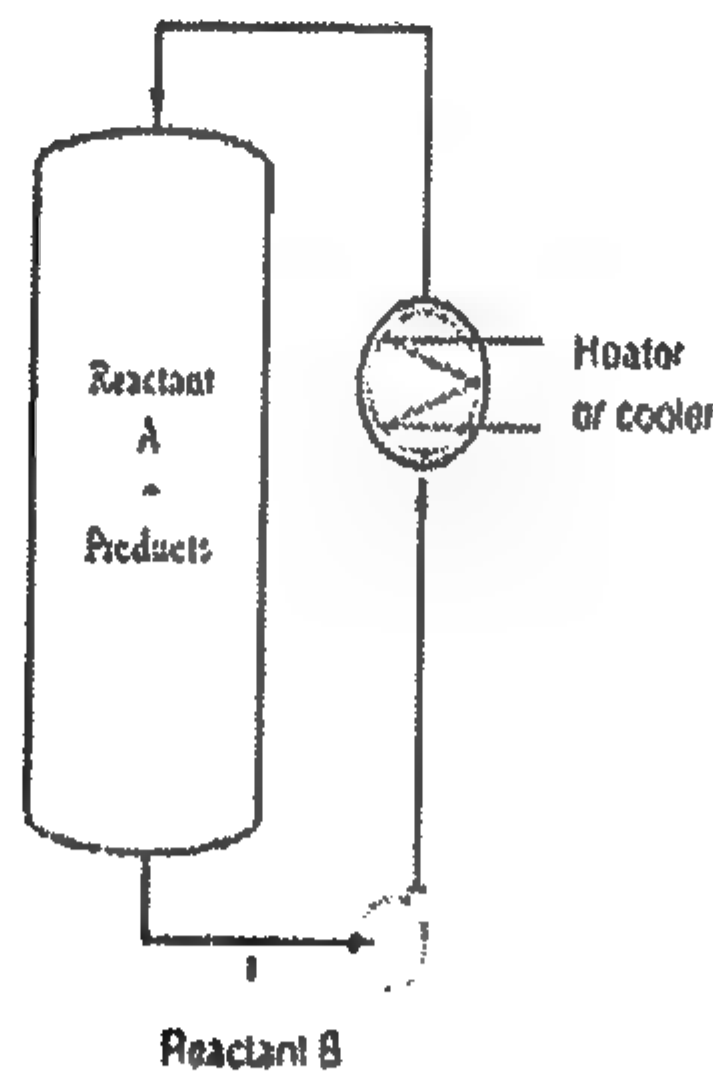
أما المفاعلات المستمرة فتسمح بالدخول المستمر للتغذية من المواد المتفاعلة إلى المفاعل والخروج المستمر للنواتج . ويتم تشغيل هذه المفاعلات فى الحالة المستقرة ، حيث يكون

تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة ثابتاً مع الزمن ومعتمداً على الوضع داخل المفاعل فقط .
ويسهل التحكم في ظروف تشغيل المفاعلات المستمرة بصفة عامة ، كما أنها تحقق أقتصاديات أفضل للعملية الكيميائية .



شكل (26) المفاعل المستمر

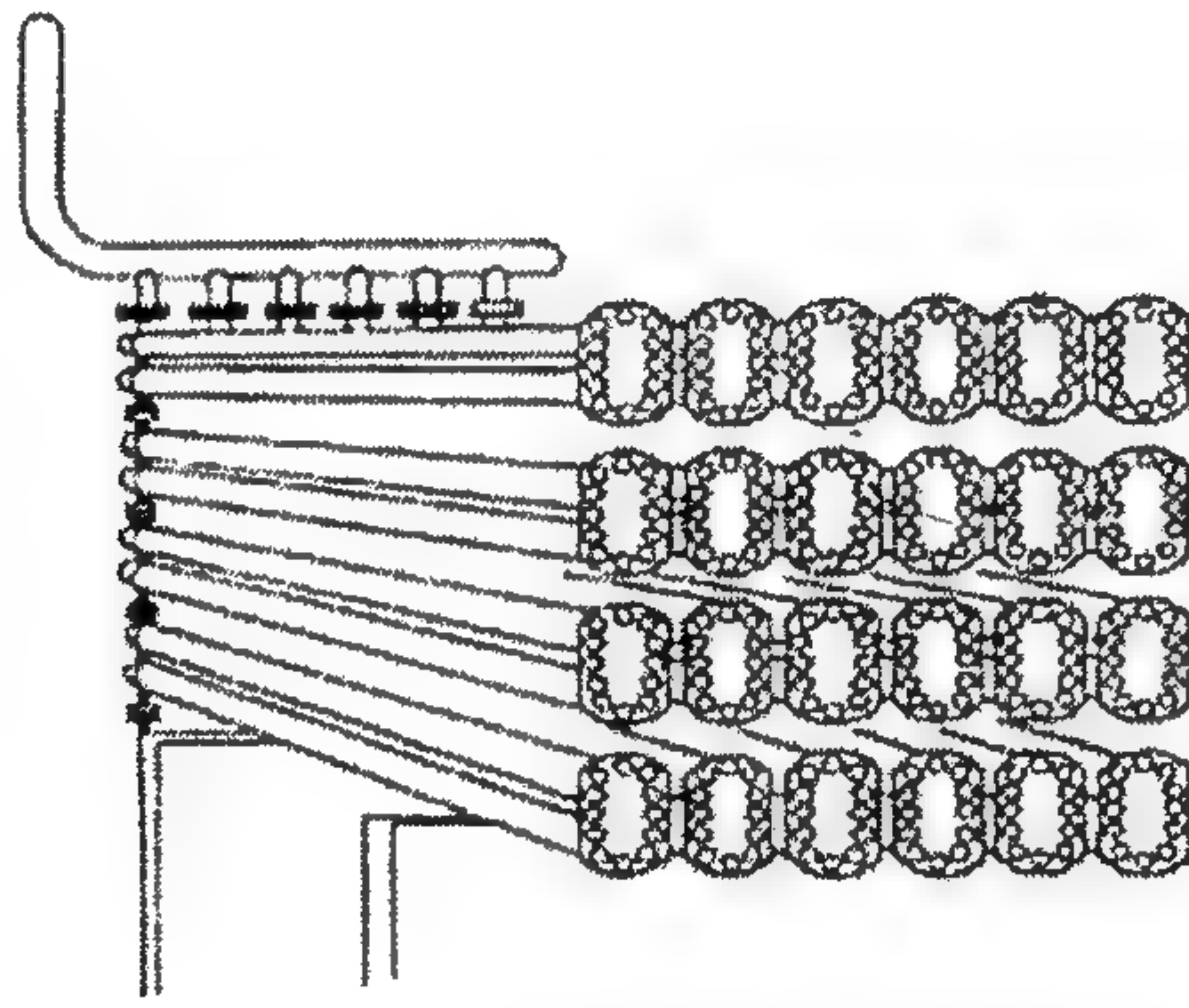
كما يوجد نوع ثالث من المفاعلات يجمع صفتي التشغيل السابقتين وهو المفاعل النصف دفعي ، وهو يتمتع بميزة التحكم في درجة حرارة المفاعل ، وأيضاً التقليل من حدوث التفاعلات الجانبية غير المرغوب فيها ، وذلك بالحفاظ على تركيز أحد المتفاعلات منخفضاً بالنسبة للآخر ، حيث تغذى هذه المادة ببطء إلى المفاعل ، بينما تشحن المادة الأخرى في البداية داخل المفاعل . ويمكن استخدام المفاعل النصف دفعي أيضاً في إجراء التفاعلات ذات الطورين السائل والغازي .



شكل (27) المفاعل نصف الدفعي .

ويختلف الشكل الهندسي للمفاعلات المستمرة فيما أن يكون المفاعل من النوع المقلب المستمر ، وهو عبارة عن خزان إسطوانى متسع مزود بقلاب ميكانيكى تضبط سرعته

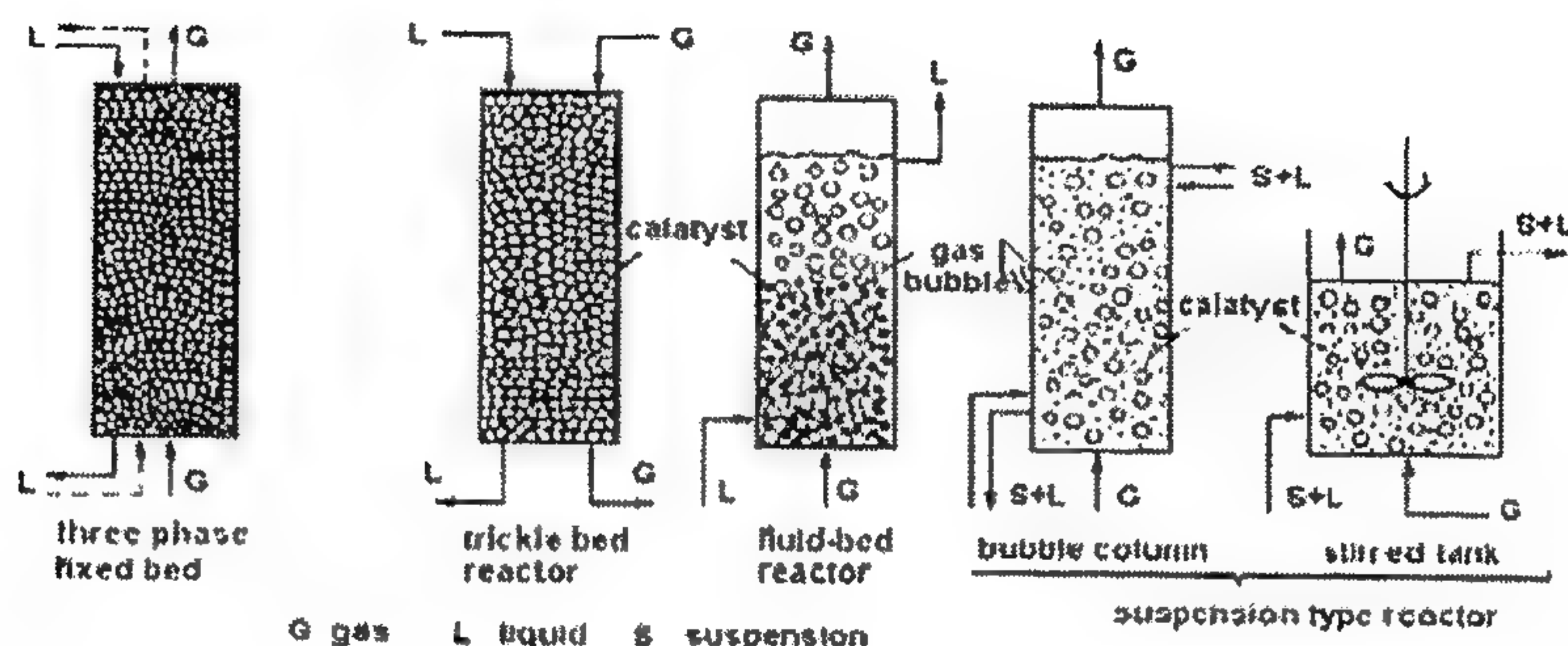
لأعطاء التقليل الجيد لوسط التفاعل ، بحيث تكون درجة الحرارة وتركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة منتظماً داخل المفاعل. ويستخدم هذا النوع من المفاعلات لأجراء التفاعلات الكيميائية في الطور السائل نظراً للحاجة إلى التقليل القوي. ويتميز المفاعل المستمر بالقدرة على التحكم الجيد في درجة الحرارة، ولكن من عيوبه انخفاض درجة تحول المتفاعلات إلى نواتج بالنسبة لوحدية الحجم من المفاعل، لذا فمن الضروري استخدام مفاعل كبير الحجم للحصول على حصة جيدة من النواتج. أما النوع الثاني من المفاعلات المستمرة فهو المفاعل الأنبوبي وهو إما أن يتكون من أنبوبة واحدة إسطوانية الشكل طويلة نسبياً، أو من عدة أنابيب قصيرة مصفوفة على التوازي. وتستخدم المفاعلات الأنبوبية لأجراء التفاعلات الغازية. وهي تتميز بسهولة الصيانة، ولا تحتوي على أجزاء متحركة مثل القلاب، ولكن من عيوبها صعوبة التحكم في درجة حرارة التفاعل، مع ظهور النقاط الساخنة داخل المفاعل في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة.



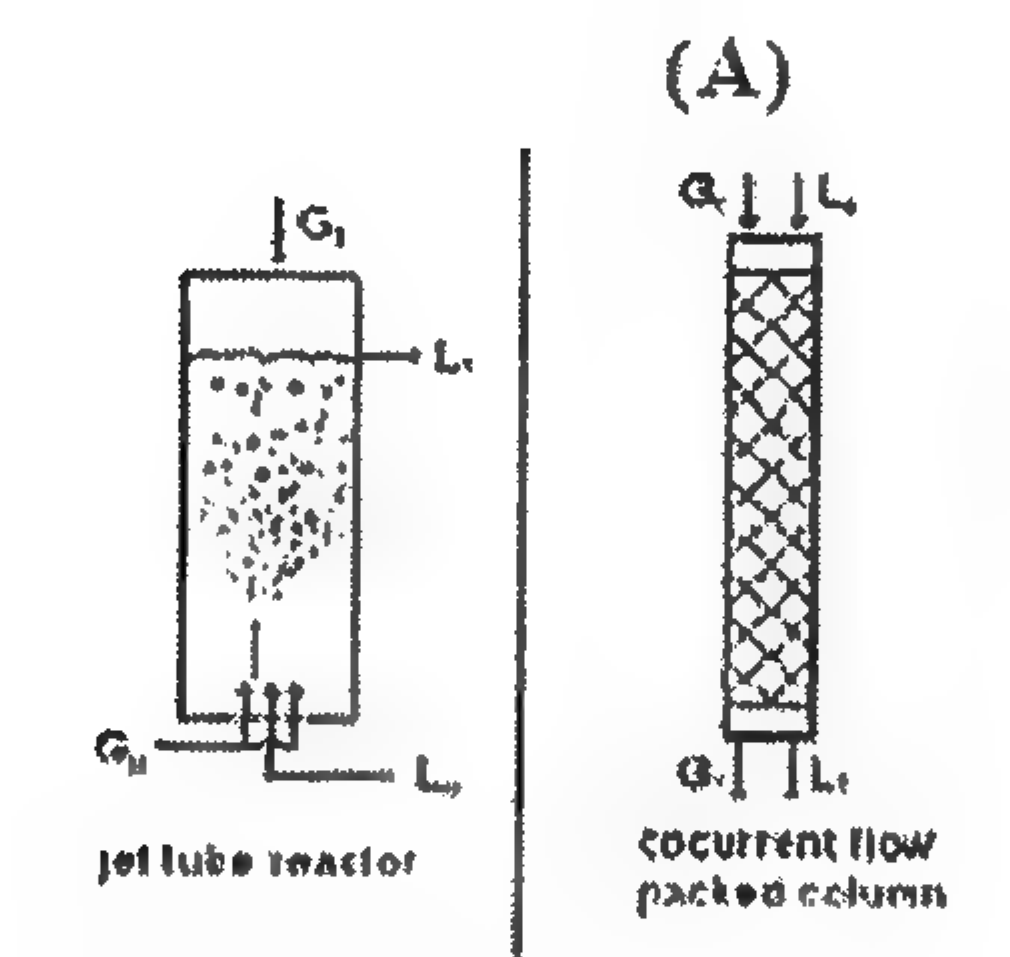
شكل (28) المفاعل الأنبوبي.

ثالثاً: طبقاً لعدد الأطوار الموجودة في وسط التفاعل؛ قد يكون وسط التفاعل طوراً واحداً متجانساً، أو قد يكون مكوناً من عدة أطوار كالتفاعل بين مادة سائلة وغازية، كما في حالة أكسدة الملوثات السائلة. وإذا لزم الأمر وجود عامل حفاز صلب لتنشيط التفاعل السائل فيمكن استخدام مفاعل الوسط المعلق ذي الطورين، أو مفاعل الطبقة الثابتة. وتتم

تفاعلات البلمرة مثل إنتاج البولي إيثيلين في مفاعل الوسط المعلق ذي الثلاثة أطوار. ويوضح الشكل التالي أنواع المفاعلات في حال وجود أكثر من طور.



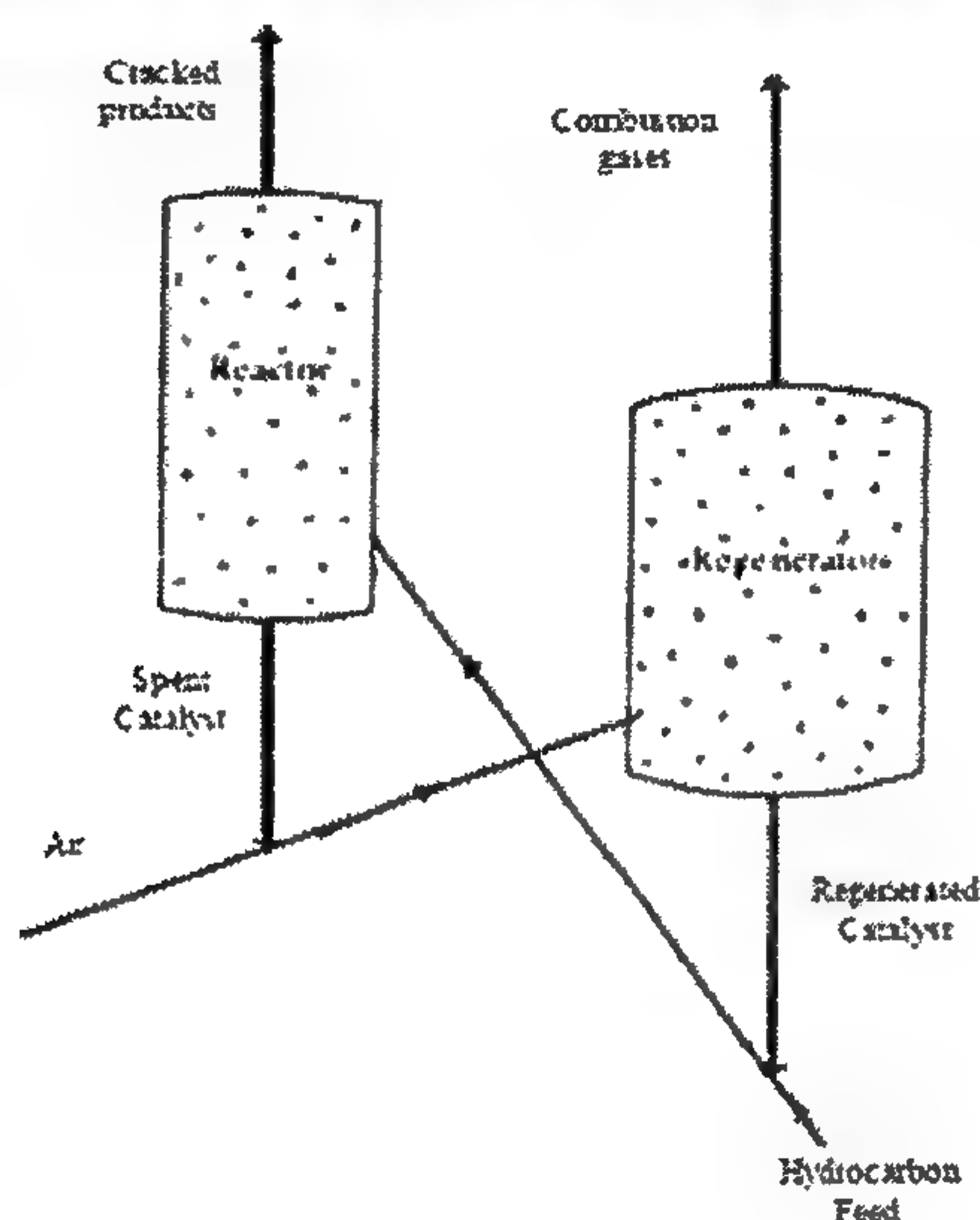
(A)



(B)

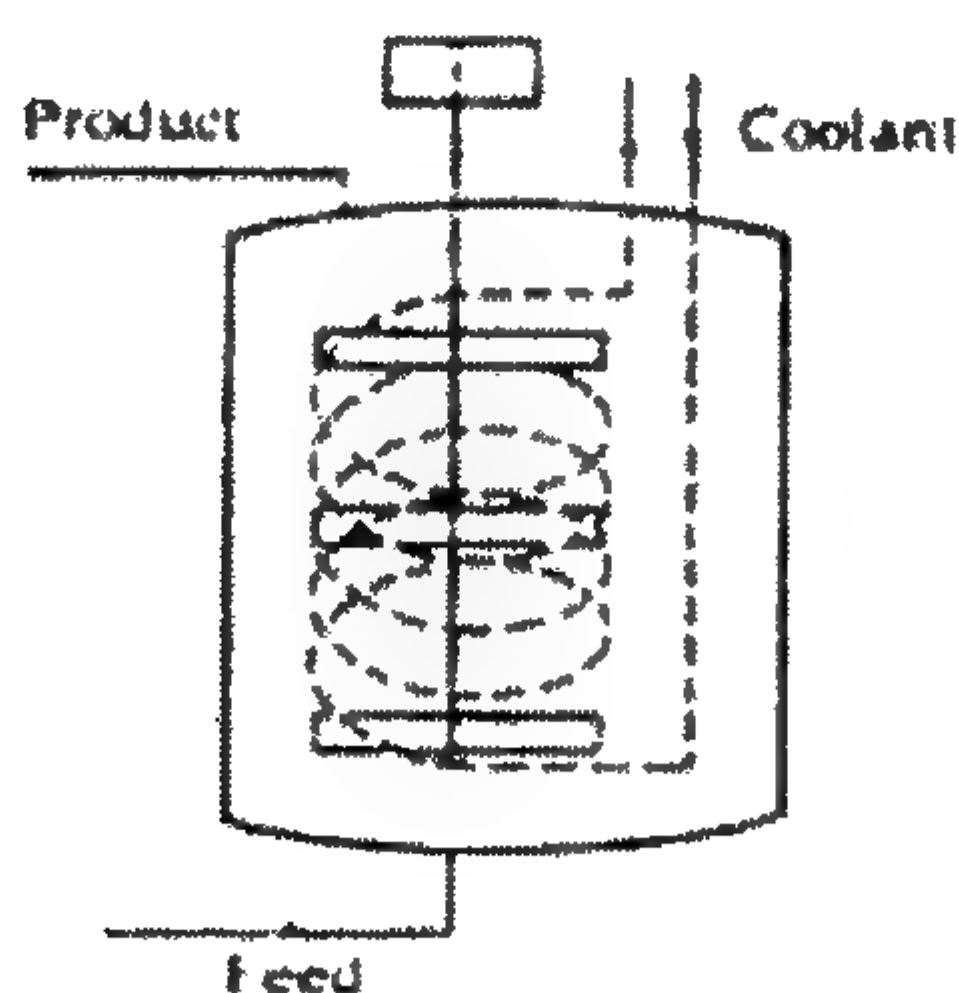
شكل (29) أ- المفاعل ذو الثلاثة أطوار. ب- المفاعل ذو الطورين.

كما يمكن أيضاً استخدام المفاعل ذي الطبقة المائعة fluidized bed reactor في إجراء التفاعلات الحفزية حيث يتم تنشيط العامل الحفاز بسهولة دون الحاجة إلى إيقاف المفاعل، وذلك بإخراج العامل الحفاز على شكل دفعات من المفاعل وإدخاله إلى وحدة الأسترجاع، لحرق الكربون المترسب على سطحه، ثم إعادة العامل الحفاز مرة أخرى إلى المفاعل الأساسي.

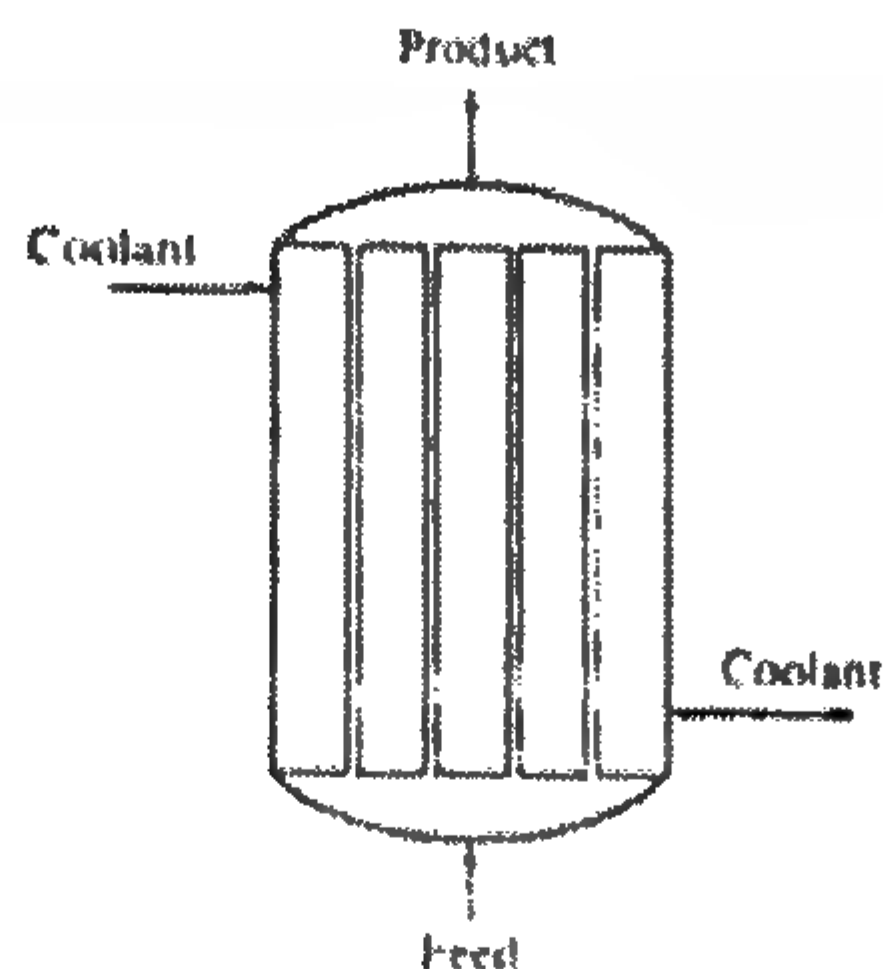


شكل (30) المفاعل ذو الحشوة الممبعة.

نقل الحرارة من وإلى المفاعلات الكيميائية: لنقل الحرارة من وإلى المفاعلات الكيميائية دوراً هاماً إلى جانب العوامل الأخرى المذكورة سابقاً في تحديد شكل المفاعل المرغوب في إستخدامه لأجراء تفاعل ما وطريقة تشغيله، تقنيات نقل الحرارة متنوعة حيث يمكن مثلاً تبريد محتويات مفاعل مقلب مستمر بواسطة ملفات تبريد حلزونية ذات مساحة كبيرة تمر بداخلها المادة المبردة. كما يمكن إستخدام غلاف خارجي لة عدد كبير من الأنابيب صغيرة القطر يمر داخلها وسط التبريد.

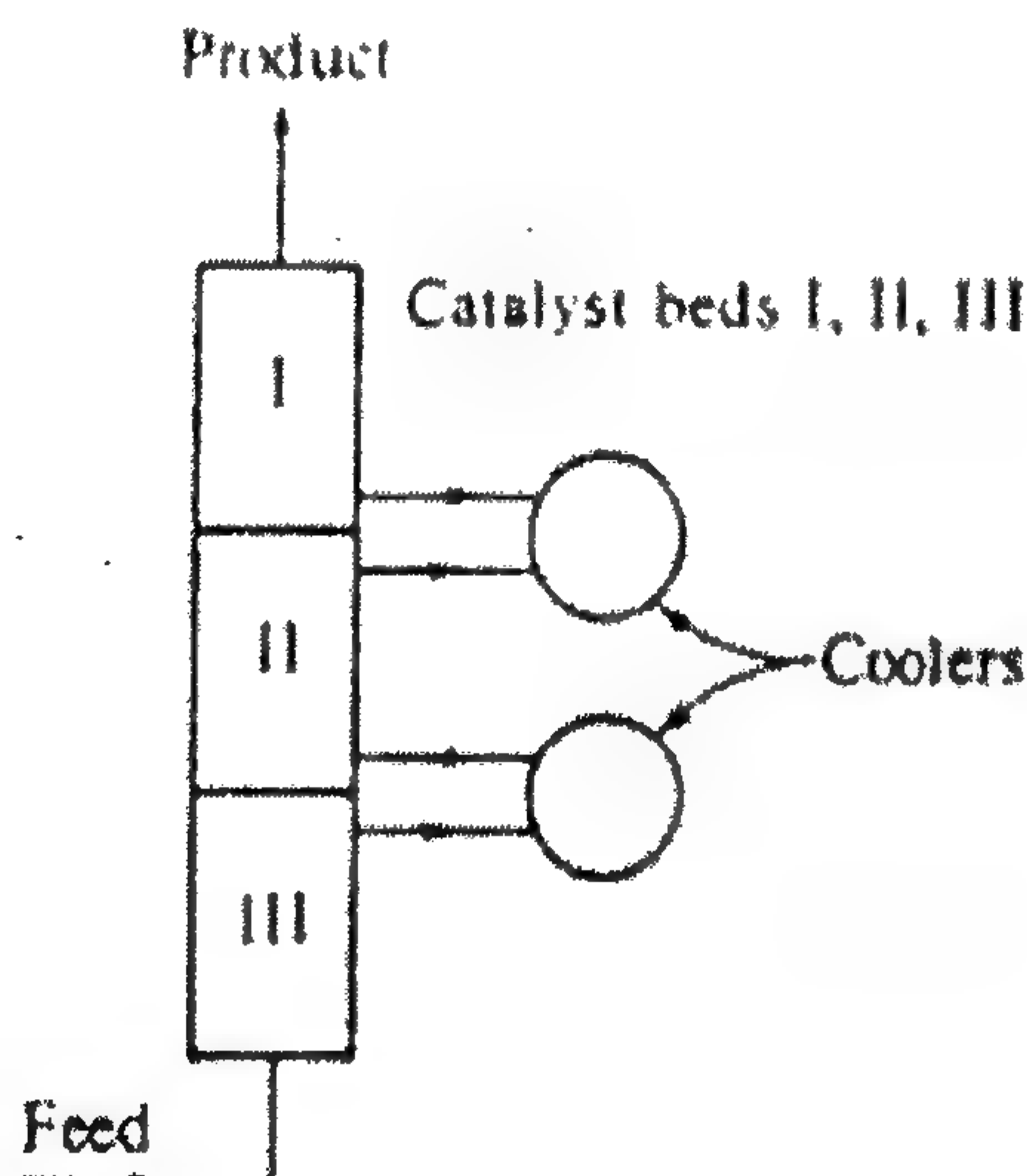


شكل (31) نقل الحرارة في المفاعل المقلب.



شكل (32) طريقة الغلاف الخارجي لنقل الحرارة في المفاعلات الأنبوبية.

أما في حالة التفاعلات غير المتجانسة التي تحدث في مفاعل الطبقة الثابتة فيمكن نقل الجسم بتقسيم المفاعل إلى عدة مراحل ، مع وضع مبادلات حرارية خارجية بين كل مرحلة وأخرى ، حيث يتم إخراج وسط التفاعل ليبرد أو يسخن ثم يعاد إدخاله مرة أخرى إلى المفاعل وهكذا . ويحقق المفاعل ذو الطبقة المميعة أفضل الطرق لنقل الحرارة من أوساط التفاعلات غير المتجانسة ، ويتمتع بثبات درجة الحرارة من مكان إلى آخر بداخلة .



شكل (33) نقل الحرارة في المفاعلات ذات الطبقة الثابتة.

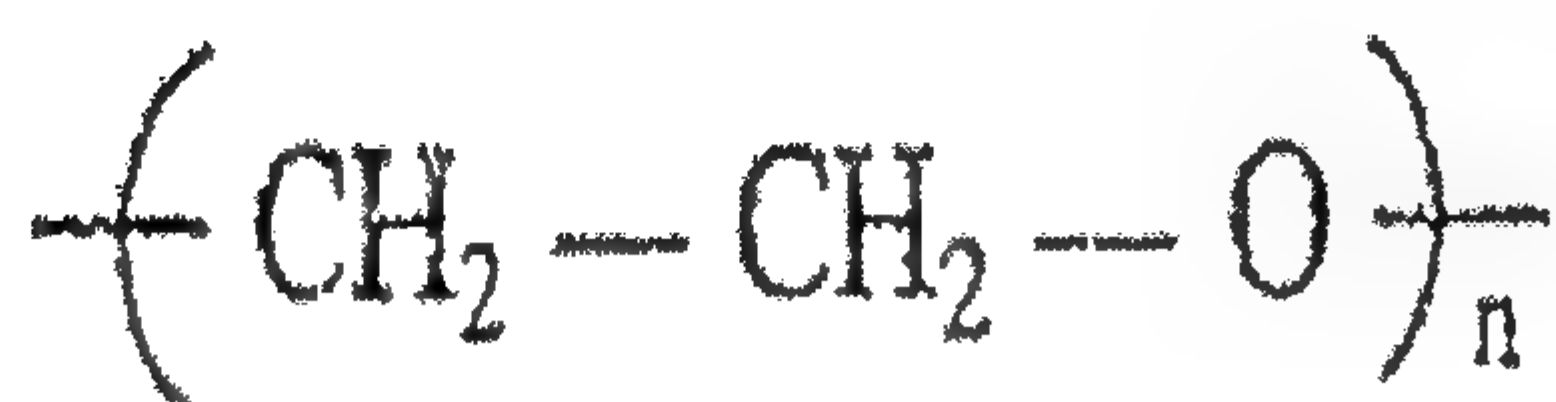


الفصل الثانى

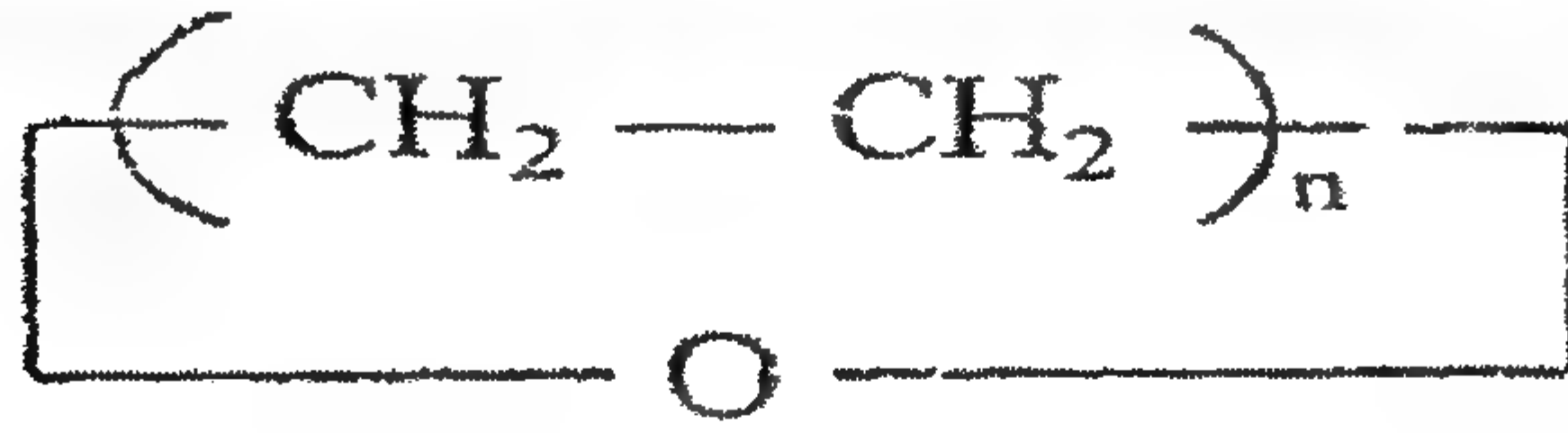
تسمية البوليمرات

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات مستخدمة فى الوقت الحاضر ، وتستخدم أسماء مألوفة منها على النطاق التجارى ، وتستخدم الأخرى فى مجال العلوم الصرفة . وفيما يلى الطرق المختلفة المستخدمة فى تسمية البوليمرات .

أولاً: التسمية المبنية على مصادر البوليمرات: تعتبر أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً ، وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومير واحد . وفى هذه الطريقة يهمل ذكر المجاميع الطرفية فى الجزيئة البوليمرية ، ولا يشير هذا النوع من التسمية إلى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث تشابكها cross linking أو تفرعها branching . وتسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولى poly- قبل الأسم العلمى للمونومير المتكون منه البوليمر . وعلى سبيل المثال ، نجد أن البوليمرات المحضرة من الأيثيلين ، البروبيلين ، البيوتادايين ، تسمى بالبولى ايثيلين ، البولى بروبيلين ، والبولى ستيرين ، والبولى بيوتادايين على التوالى ، مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين إذا كان الأسم مركباً (مكون من أكثر من مقطع واحد) ، أو معقداً لتفادى الارتباك الذى قد يحدث عند تسمية بعض البوليمرات . وعلى الرغم من أن مثل هذا الغموض لا يحدث عند تسمية البوليمر باللغة العربية ، كما هو الحال عند تسمية المركب باللغة الإنجليزية ، على سبيل المثال ، مركب ((polyethylene oxide)) قد يعنى أحد التركيبين التاليين :



أو:



أما باللغة العربية فيكون لها اسمان متميزان كلياً حتى بدون وضع الأقواس ، ولكن يجب وضع الأقواس في حالة تعدد المقاطع في اسم المونومير .

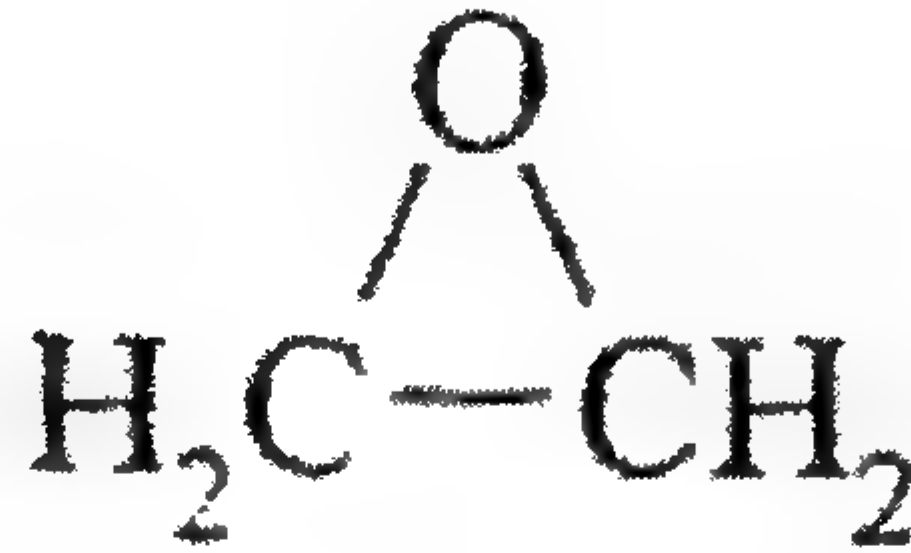
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	بولي ستيرين
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	بولي (الفا ميثيل ستيرين)
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	بولي (كحول الفينيل)

مثال: البوليمر المحضر من 6-أمينو حامض الكبرويك (aminocaproic acid- 6) يسمى بولي (6 - أمينو حامض الكبرويك). ويلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الأضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومير واحد. أما في حالة تعدد المونوميرات التي يحضر منها البوليمر تصبح هذه الطريقة معقدة وغير مرغوبة، ولها عيوب عديدة مثل أنها صعبة وغير مفهومة، كما أن بعض البوليمرات تسمى نسبة إلى مونوميرات قد يبدو بأن المونومير محضر منها، إلا أنه محضر في الحقيقة من مونوميرات أخرى، على سبيل المثال، يبدو أن كحول الفينيل vinyl alcohol محضر من كحول الفينيل، إلا أنه في الحقيقة يحضر من خلاات الفينيل لتكوين بولي خلاات الفينيل، ثم يجرى للبوليمر تحلل مائي لتكوين بولي (كحول الفينيل).

تسمية البوليمرات الناتجة من التكثيف أو الأضافة: تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثيف، أو أنها تتكون من بلمرة مونومير آخر بطريقة الأضافة،



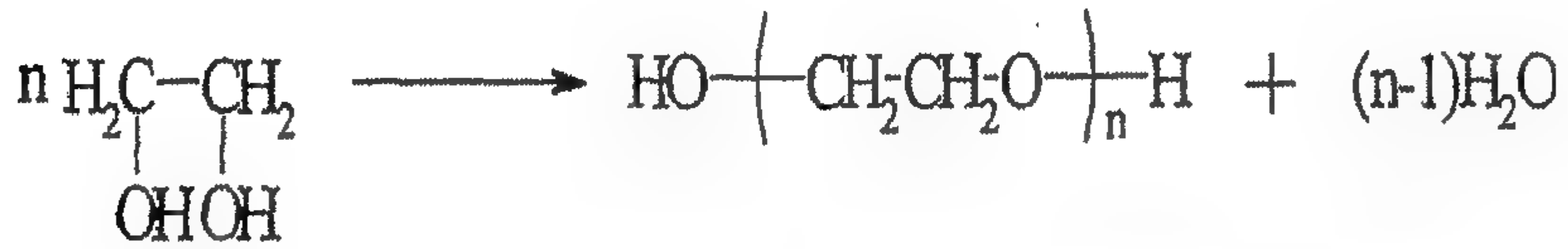
أى يمكن تحضير البوليمر من مونوميرين مختلفين ومثال ذلك البوليمر التالي: $-O-CH_2-$ $(CH_2)_n$ الذى يحضر منة بتفاعلات الأضافة التى تتم بطريقة فتح الحلقات، وعلى هذا الأساس يسمى بولى أوكسيران (polyoxiran) أو بولى (أوكسيد الأيثيلين) (poly(ethylene oxide)). أما عند اعتبارة مشتقاً من جلايكول الأيثيلين ethylene glycol بواسطة التفاعل الأتى:



poly (ethylene glycol)

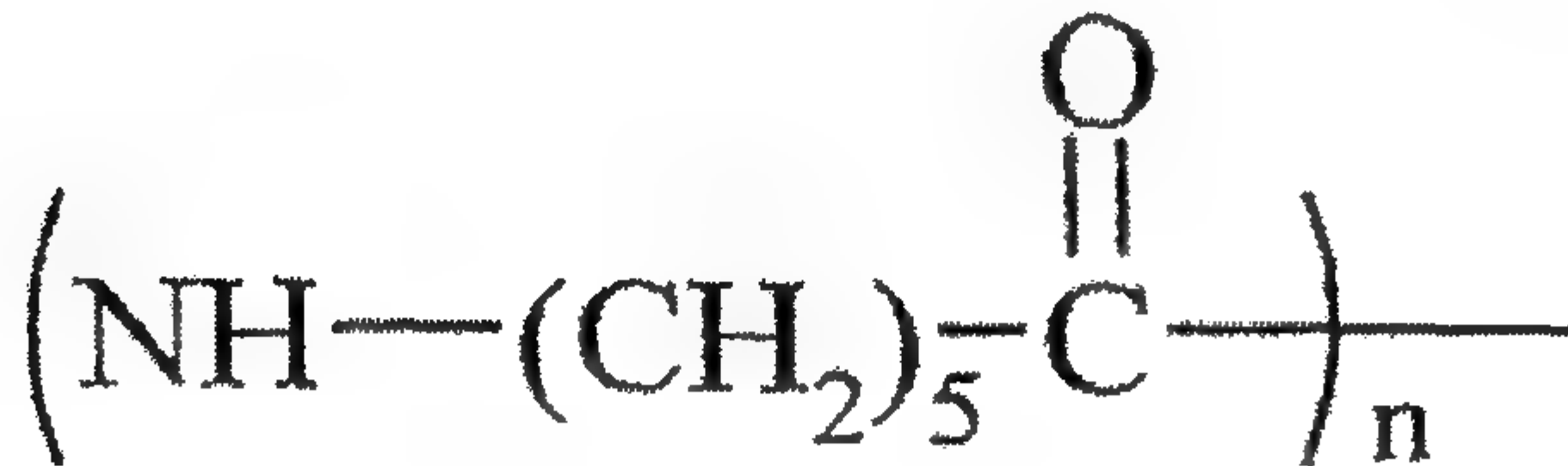
poly(1,2-ethylene diol)

وعلى هذا الأساس يسمى البوليمر: بولى (جلايكول الأيثيلين)، أو بولى (1، 2-إيثيلين داىول).

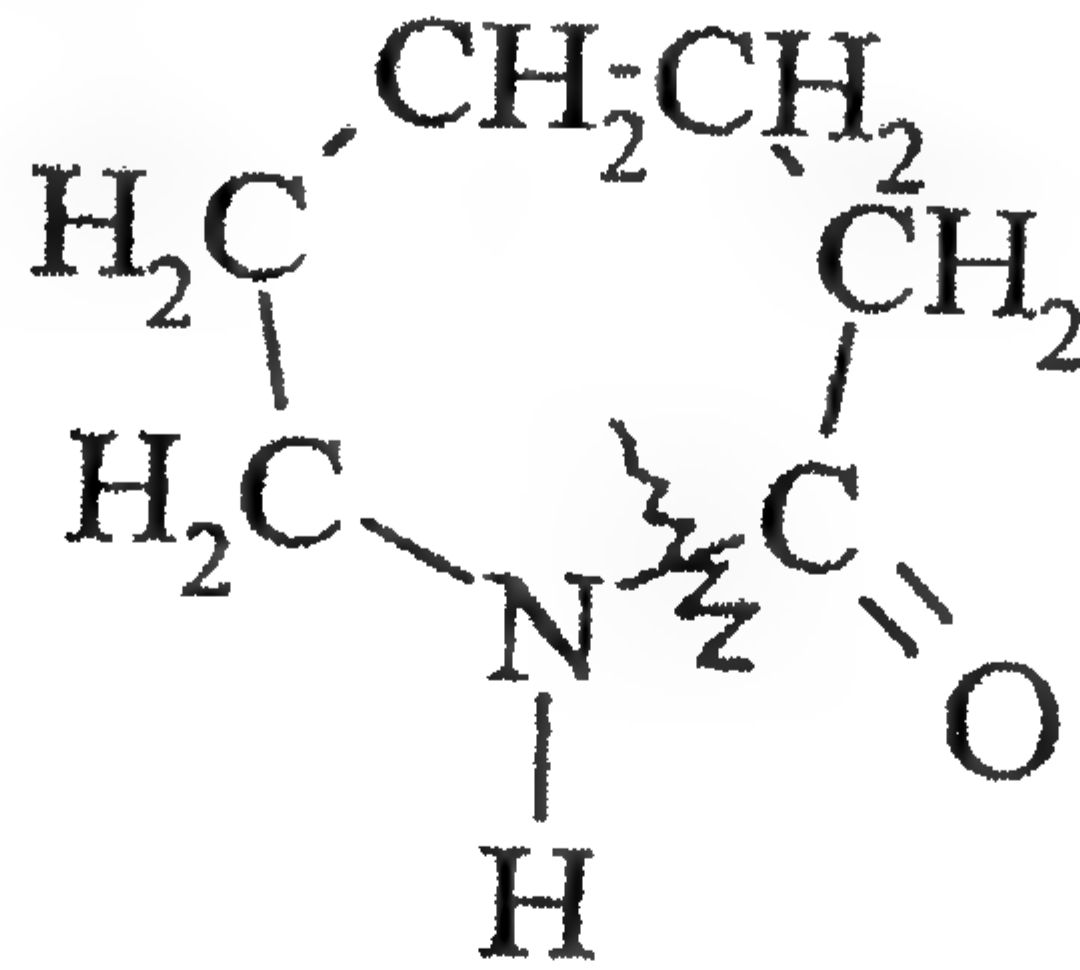


تسمية البوليمرات التكثيفية:

1 - يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكييب الحلقية المتكونة من المونومير، أو المونوميرات المكونة للبوليمر. ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالى:



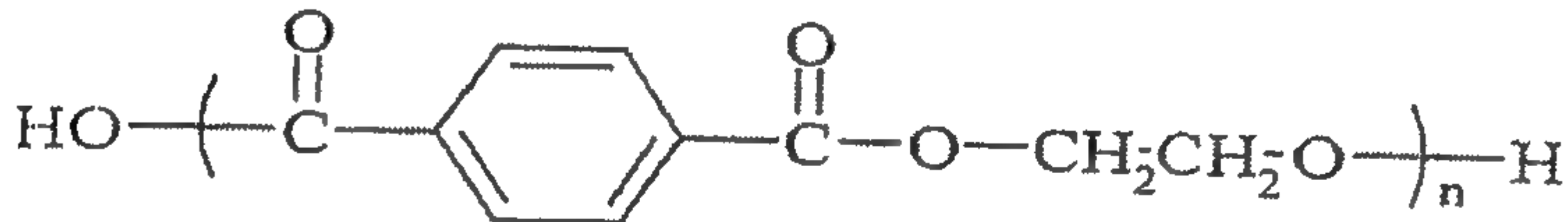
ويسمى بولى (ε-كابرولاكتام). - ε-caprolactam - poly. وعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزىء الحلقى التالى:



وهو يسمى ϵ -كابرولاكتام . ϵ -caprolactam

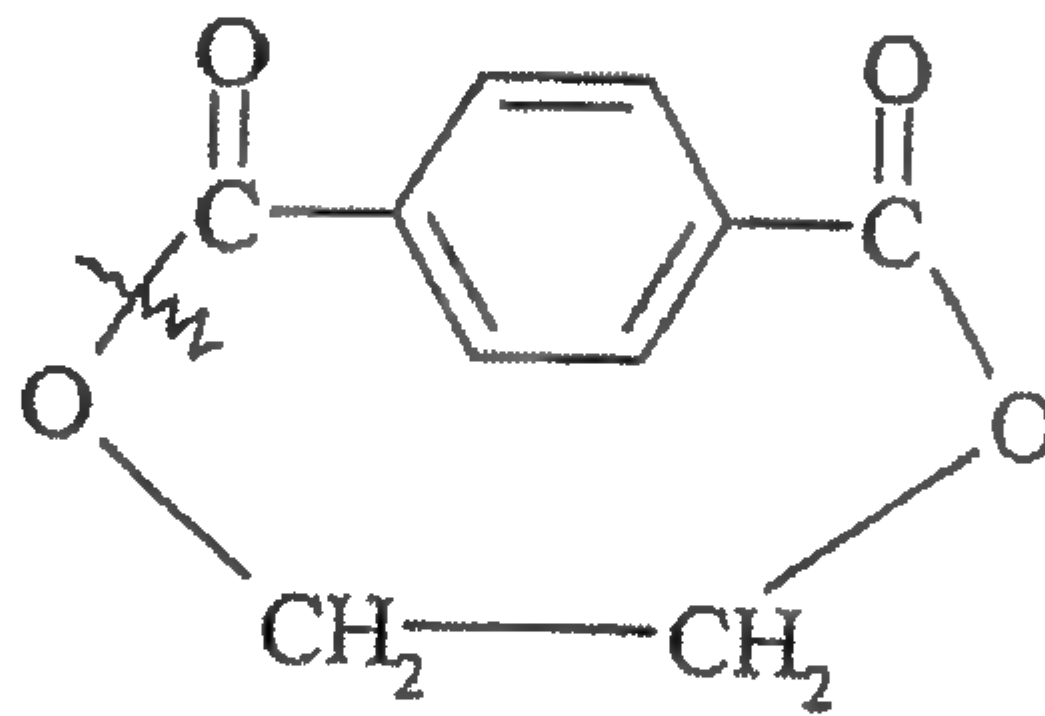
وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر بولي (تير فيثالات الأيثيلين) ذو التركيب الكيميائي

التالي:



حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الأستر الحلقي (اللاكتون)

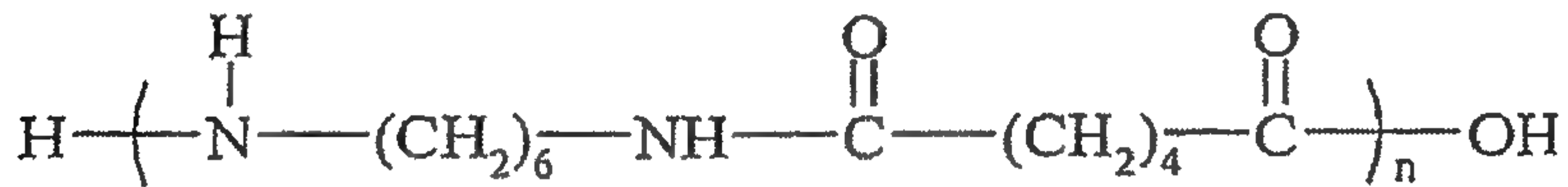
ذو التركيب التالي:



تير فيثالات الأيثيلين ethylene terphthalate

2- تسمى بعض البوليمرات التكثيفية الناتجة عن تكثيف مونوميرين أو أكثر بذكر اسم

المونومير بعد كلمة بولي وبينهما المقطع كو-(co) كما في المثال التالي:



بولي (هكسا ميثيلين ثنائي أمين) - مشترك - اديبيل كلورايد.

Poly(hexamethylenediamine)-co-adipylchloride

تسمية الكوبوليمرات (البوليمرات المركبة) copolymers:

1 - تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً:

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونوميرين أو

أكثر بذكر اسم المونوميرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع (co) ، على سبيل المثال ، يسمى

البوليمر المتكون من الأستيرين والبيوتادايين كما يأتي: بولي ستيرين-مشارك-بيوتادايين
poly(styrene-co-butadiene)

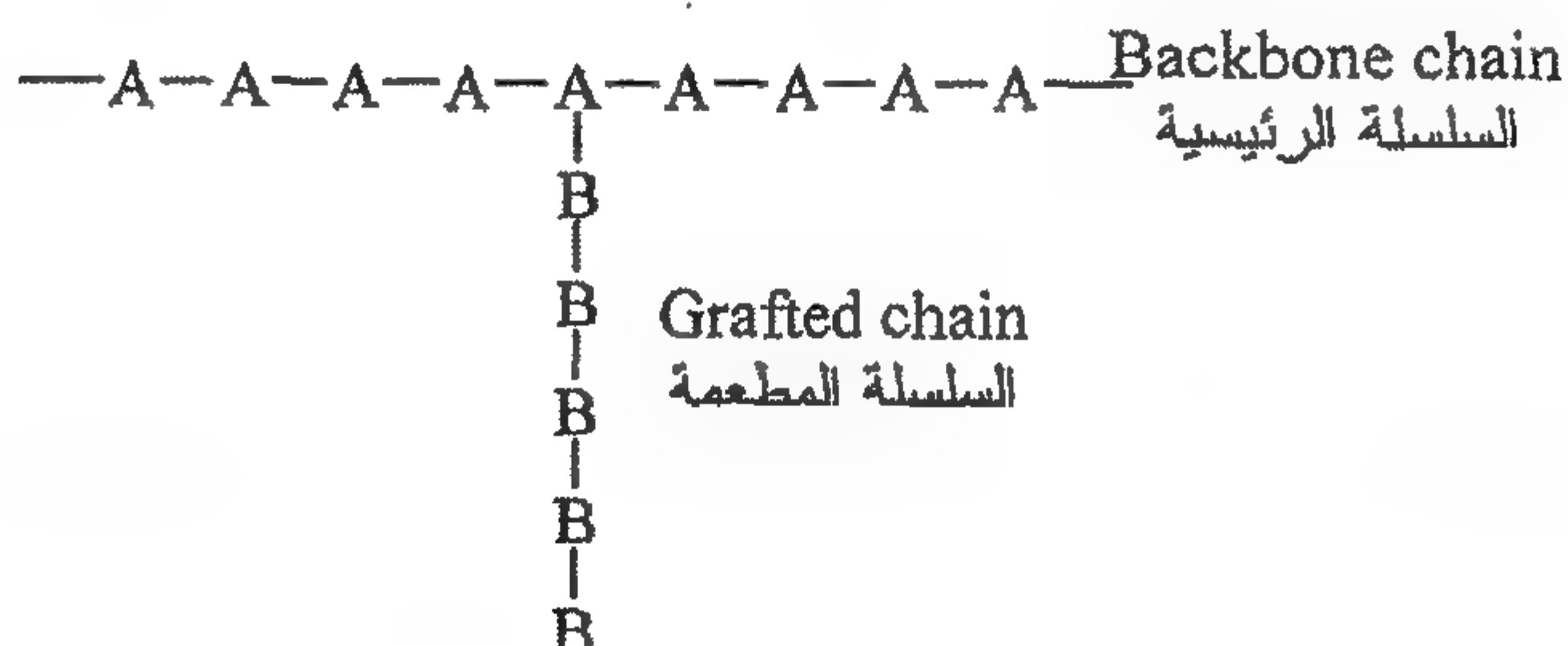
ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين، كما يأتي: بولي (ميثيل ميثا اكريلات) - مشترك - ستيرين $\text{poly(methyl methacrylate)-co-styrene}$ ، ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونوميرات أو أكثر بنفس الطريقة، على سبيل المثال، عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الأستيرين والبيوتادايين والأكريلو نيتريل ويعرف تجارياً بأسم مطاط ABS كما يأتي: بولي (ستيرين - مشترك - بيوتادايين - مشترك - أكريلونيتريل)

2 - تسمية الكوبوليمرات المتناوبة:

تسمية الكوبوليمرات المتناوبة Alternating copolymer التي تتناوب فيها الكوبوليمرات في السلسلة البوليمرية. تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (co) بالمقطع (alt) من المصطلح Alternating والذي يعنى متناوب وتسمى هذه الطريقة بطريقة كريسا، على سبيل المثال، يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الأيثيلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي: بولي (إيثيلين - متناوب - أول أكسيد الكربون) Poly(ethylene-alt-carbonmonoxide)

3 - تسمية الكوبوليمرات المطعمة grafted copolymers

يتكون البوليمر المطعم من مونوميرين أو أكثر، يكون أحدهما السلاسل البوليمرية الرئيسية، والآخرين يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما هو مبين بالرسم التالي:



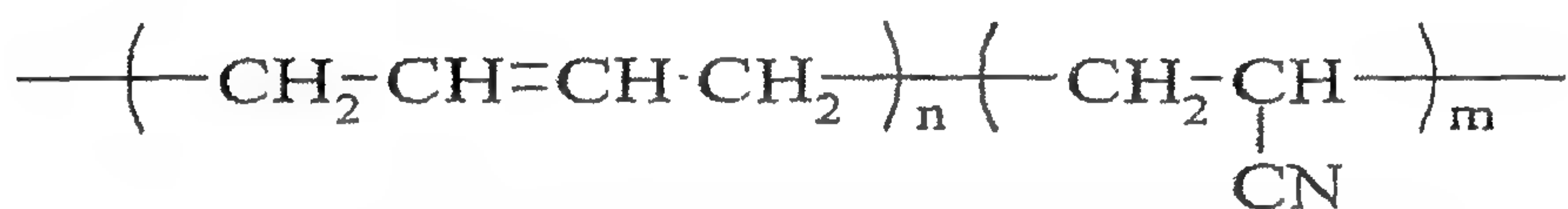
وعند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التي تعنى مطعم، كما فى المثال التالى: بولى (ستايرين - مطعم-اكريلو نيتيريل) (poly(styrene-g-acrylonitrile)

4 - تسمية الكوبوليمرات المتكتلة Block copolymers:

تتكون سلاسل هذه البوليمرات من كتل من المونوميرات المكونة لها مرتبطة بعضها مع البعض الآخر بروابط كيميائية كما هو مبين بالمخطط التالي:



وعند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (—co—) بالحرف (b) الذي مصدره المصطلح (block). ويمكن بالتالي تسمية كوبوليمر متكون من كتل من مونوميرين مثل الأكريلونيتريل والبيوتاديين وله التركيب الكيميائي التالي:



كما يلي: بولي (بيوتاديين - ب - أكريلونيتريل) poly(butadiene -b- acrylonitrile)

ثانياً: التسميات المبنية على أساس تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر:

يمكن تسمية البوليمرات نسبة إلى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر، وبهذه الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونوميرين أو أكثر. وتجرى التسمية بوضع كلمة بولي قبل قوس يحتوى على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر. ومثال ذلك، البوليمر المحضر من هكسا ميثيلين امين hexamethylene diamine وحامض السباسيك sebacic acid يسمى إلى الوحدة التركيبية وهى الأמיד والتي لها التركيب الكيميائي التالي:

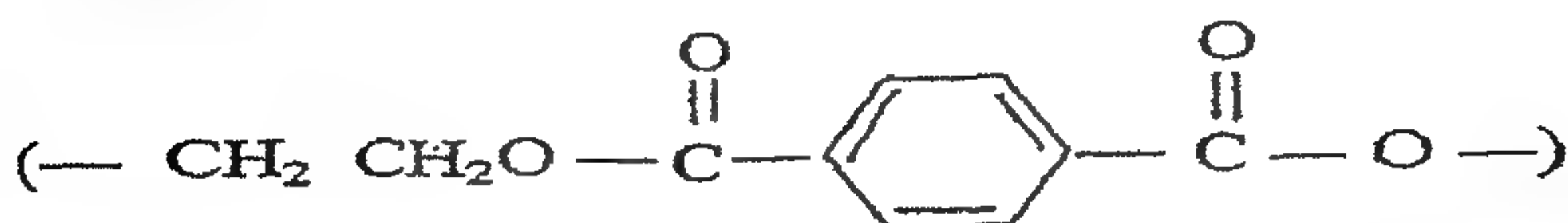


فيكون اسم البوليمر كالتالي: بولي (هكسا ميثيلين سيسانيد)

Poly(hexamethylene sebasamide)

ومن الأمثلة التوضيحية نجد أن البوليمر المحضر من إيثيلين جلايكول وحامض التيرفثاليك

يسمى نسبة إلى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج وهى استر له التركيب الكيميائي التالي:



ويكن اسم البوليمر الناتج كالأتي: بولي (تير فيثالات الأيثيلين).

وهذه الطريقة للتسمية صعبة التطبيق بالنسبة للبوليمرات التي يكون لها تراكيب كيميائية معقدة ، غير أنها مألوفة بالنسبة لمعظم البوليمرات الهامة صناعياً.

ثالثاً: التسميات التجارية أو التسميات المألوفة؛

التسميات التجارية أكثر شيوعاً في الأستعمال من التسميات العلمية المعقدة ، ذلك على الرغم من أن بعض التسميات التجارية ليس لها أية علاقة بالتركيب الكيميائي للبولىمر . ومن الأمثلة على ذلك مانجدة من تسمية البولىمرات المشتقة من الأحماض الثنائية الكربوكسيل والداى أمينات diamines والمعروفة علمياً تحت اسم البولى أميدات تسمى بالنائلون نسبة إلى التسمية التى أطلقها عليها مكتشفها الأول كاروثرز . والذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون فى الداى أمين والحامض بأرقام تلى كلمة نائلون على التوالى (الأرقام للدلالة على عدد ذرات الكربون فى الحامض والأمين المكونة للبولى أميدات)

فمثلاً: نايلون 6-: تعنى أن البولييمر متكون من الكابرولاكتام .

ومثال 1 - نايون 66-: بولى (هكسا ميثيلين ادياميد) متكون من حامض الأديبيك



2- هکسا میثیلین دی‌امین (hexamethylene diamine)

ويرمز له بالرمز الكيميائي $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

نایلون 106-: بولی (هکسا میتیلین سباسامید) poly(hexamethylene)

تيفلون: بولی (رباعی - فلورو ایتیلین) - $\text{CF}_2 - \text{CF}_2$ - poly(tetrafluoroethylene)

Pvc : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ بولى (كلوريد الفينيل). أما البولى أميدات التى تحضر من

مونومير واحد مثل الكابرو ولاكتام أو -6 أمينو حامض الكبرويك ، فيتبعها رقم واحد يشير إلى

عدد ذرات الكربون في الوحدة المتكررة، فالبوليمر السابق وهو كابرولاكتام يسمى نايلون

6- ويلاحظ أن التسميات التجارية وبشكل عام تنقصها الدقة العلمية، كما أنها لا تعطي

تفصيلات عن التركيب الكيميائي للبولىمر ، وقد يكون لنفس البولىمر أسماء تجارية مختلفة من

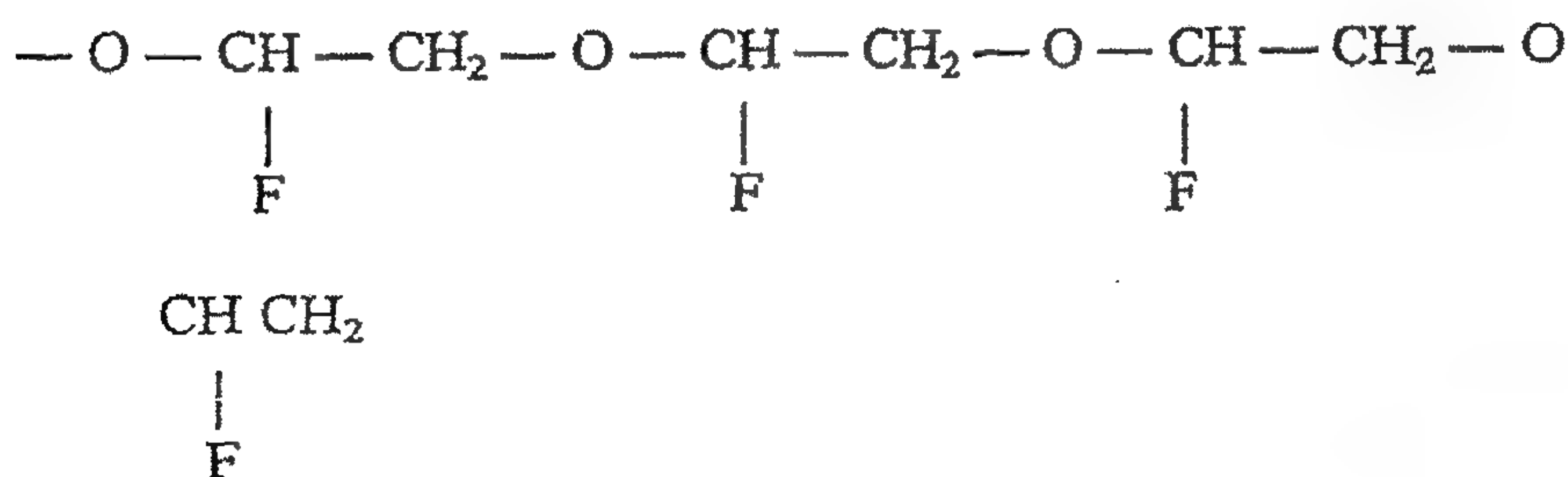
شركات منتجة مختلفة. فالبوليمرات المحضرة من الفينول فورمالدهيد تسمى أحياناً بوليمرات

الفينول فورمالدهيد، أو الراتنجات الفينولية، أو الفينوبلاست. وقد تستعمل أسماء تجارية

رابعاً: التسميات المبنية على النظام العالمى: نظراً لتعدد التسميات المستعملة للبولىمرات ولتزايد عدد البولىمرات المحضرة صناعياً، فقد أصبح من الضرورى إيجاد نظام عام لتسمية البولىمرات أسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية. وقد رأت اللجنة الدولية لتسمية البولىمرات خلال عام 1973 - 1974م وضع اسس وقواعد عامة لتسمية البولىمرات كما هو الحال فى تسمية المركبات العضوية. وهذا النظام فى التسمية غير مألوف لدى الكثيرين وغير متبع إلا فى عدد قليل من المراجع الدراسية، إلا أنها الطريقة الوحيدة فى الوقت الحاضر المتبعة فى المراجع العلمية والدوريات والمجلات العلمية والمعاجم العلمية. ويتم فى هذه الطريقة من طرق التسمية مراعاة الأتى:

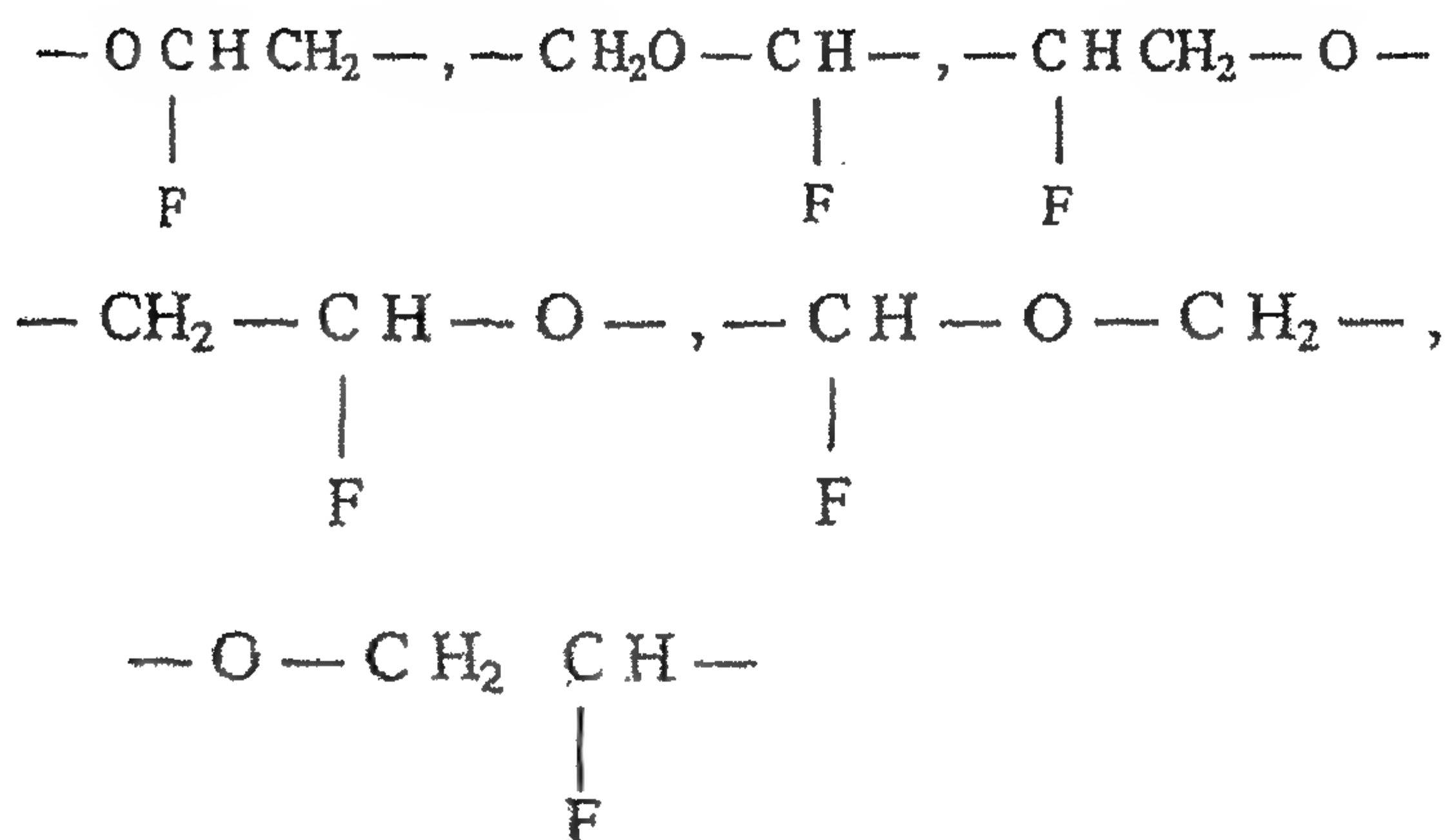
$$\begin{array}{ccc} \text{— CH — CH}_2 \text{—} & & \text{— CH}_2 \text{— CH —} \\ | & & | \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$$

وفي بعض الحالات الأكثر تعقيداً يمكن اختيار عدة أنواع من وحدات التكوين
المكررة، فلو أخذنا البوليمر ذي التركيب التالي:





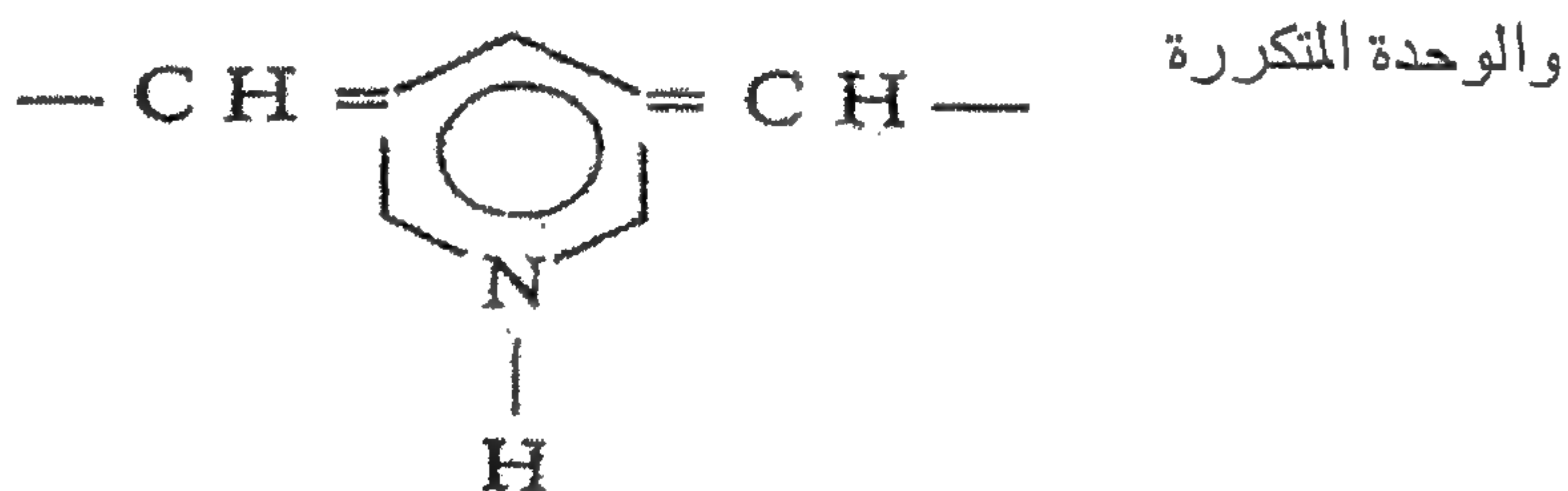
فيمكن اختيار الوحدات المتكررة التالية:



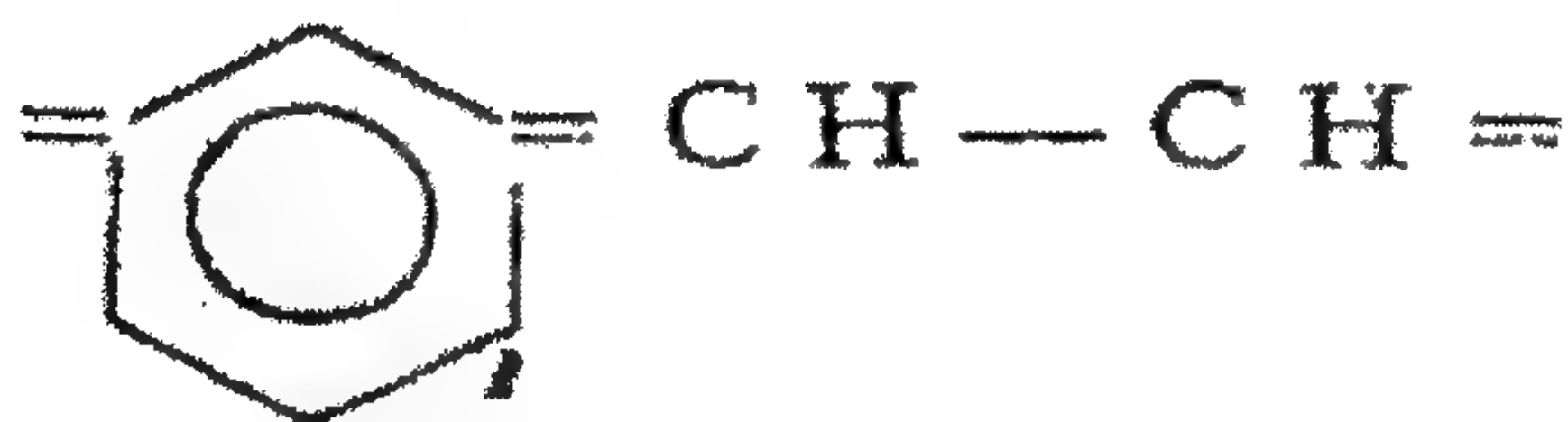
وقد وضعت بعض القواعد والأسس التي يجب مراعاتها عند اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمر وعند تسمية البوليمرات بهذه الطريقة أهمها مايلي:

القاعدة الأولى: اختيار الوحدة الثنائية التكافؤ في سلسلة البوليمر ، وتفضل على الوحدات

المتكررة المتعددة التكافؤات: — (CH=CH —) مفضلة على الوحدة المتكررة =CH—CH=



مفضلة على الوحدة المتكررة



والوحدة المتكررة

$\text{— CH=CHCH}_2\text{CH}_2 \text{—}$ مفضلة عن الوحدة المتكررة

$\text{=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=}$

القاعدة الثانية: يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين المتكررة بالمونومير الذي حضر منه البوليمر، فيسمى البولي إيثيلين وبولي أوكسيد الإيثيلين حسب هذه التسمية بالبولي ميثيلين وبولي أوكسي إيثيلين على التوالي:



بولي (أوكسي إيثيلين) بولي ميثيلين.

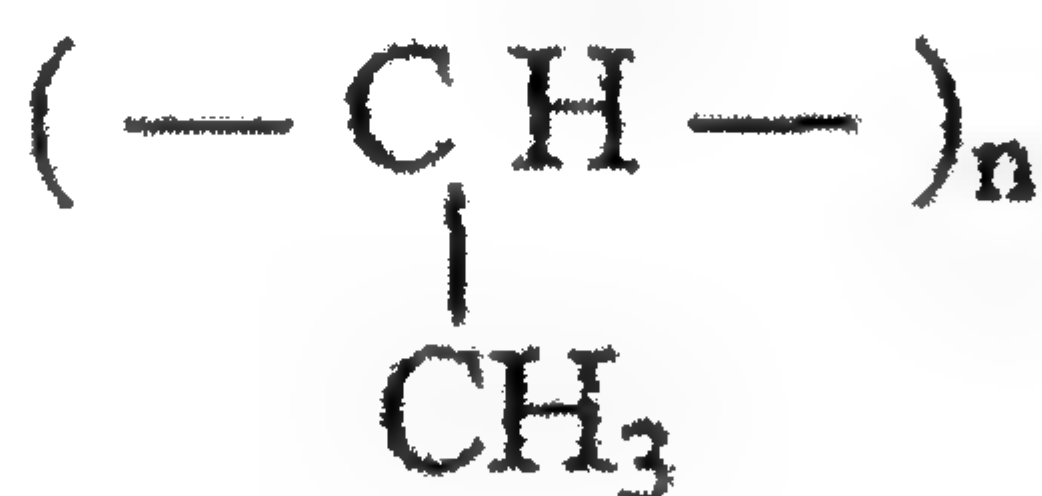
القاعدة الثالثة: لا يجوز تجزئة وحدة التكوين المتكررة بل يفضل اختيار أكبر الوحدات المكونة للوحدة المتكررة وتسمية بقية الوحدات أو المجاميع كوحدات ثانوية. والمثال التوضيحي على ذلك كالآتي:

يسمى البولي بيوتادايين ذي الوحدة المتكررة التكوينية التالية: بولي (1-بيوتينيلين)

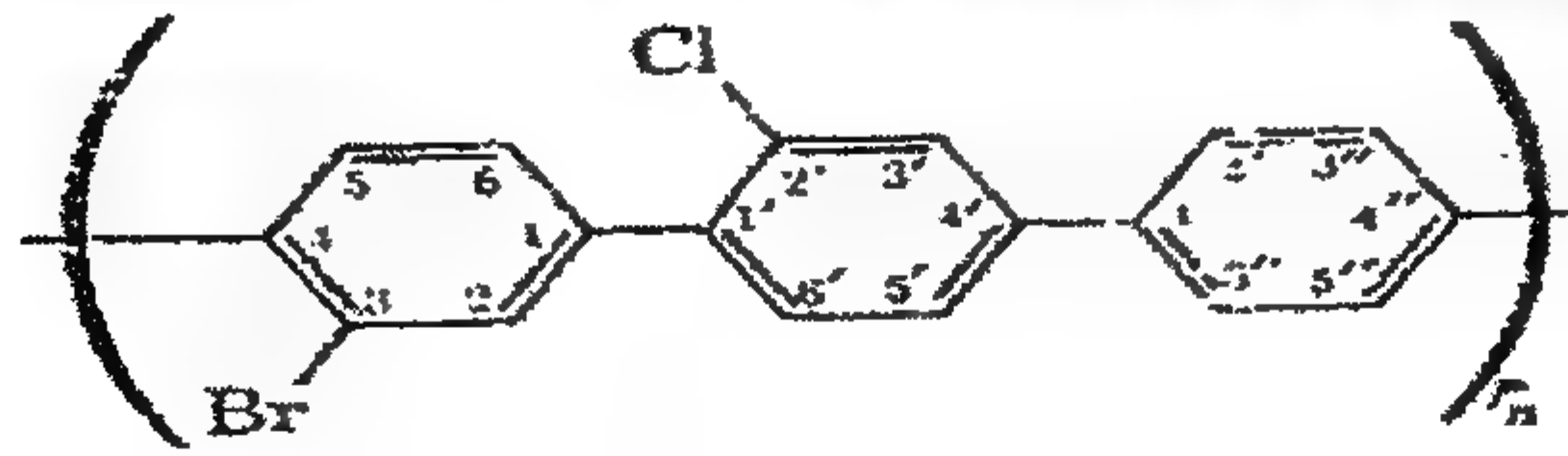


وليس بولي (2-بيوتينيلين) Poly(2-butenylene)

لأن الرابطة المزدوجة يجب أن تحمل أصغر رقم ممكن، كما لا يسمى بولي (فينيل إيثيلين) لأنه تم تجزئة الوحدة المتكررة إلى وحدات أصغر، ولكون اسم الوحدة المتكررة من مقطعين إذ يفضل اختيار الوحدة المتكررة ذات المقطع الواحد، أو التسمية ذات أقل عدد من المقاطع، فتكون تسمية المركب ذي التركيب التالي بولي (إثيليدين):

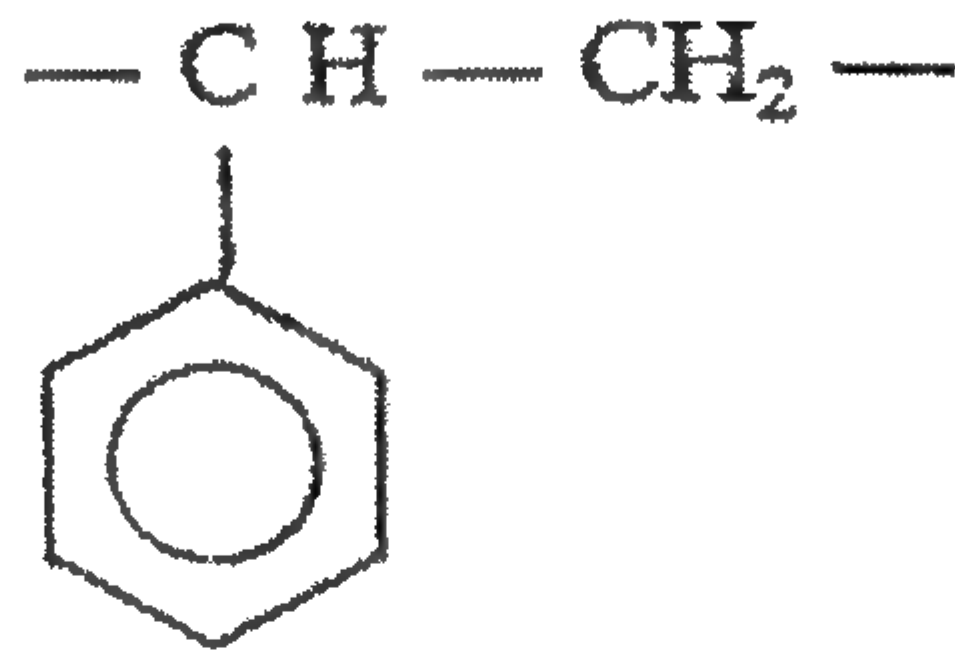


وليس بولي (ميثيل ميثيلين) وذلك لتعدد مقاطع الوحدة المتكررة في التسمية الثنائية. **القاعدة الرابعة:** يجب أن تحتل المجاميع المعوضة أصغر المواقع ترقيماً عدا الحالات التي يكون فيها الترقيم ثابتاً. وعند تسمية الوحدة المتكررة ترتب المجاميع طبقاً لحروفها الهجائية الإنجليزية مع ذكر مواقع ارتباطها، ويجرى ترقيم الوحدة المتكررة، كما في المثال التوضيحي الآتي: تتم تسمية المركب التالي كما يلي: بولي (3-بومو - 2-كلورو - بارافينيلالين - 4 - 4)



poly (3-bromo -2"-chloro- p- terphenyl - 4، 4" - ylene)

القاعدة الخامسة: عند تسمية المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة يجب أن تختار المجاميع الأقل عدداً من حيث المقاطع وأبسطها فيكون للبولي ستيرين ذى الوحدة المتكررة



: التسمية التالية poly (1- phenylethylene)

ولكن ليس poly (benzylidinemethylene)

وكذلك ليس poly (1 - phenyldimethylene)

وكذلك المثال التالي: يكون للبوليمر ذى التركيب:



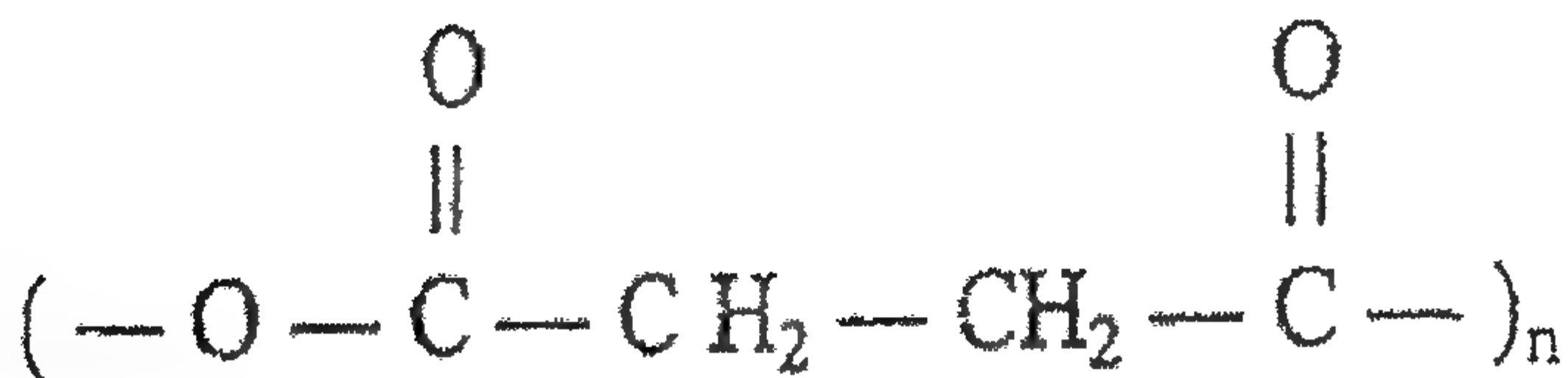
التسمية التالية: (1، 2) داى اوكسوتتراميثيلين)، ولكن ليس بولى (سكسينيل)

لأن موقع مجموعتى الكربوكسيل فى الوحدة المتكررة فى التسمية الثانية هو

Poly(succinyl)

(1، 4-) أما فى الأولى فهو (1.2-) وهو المفضل.

وتكون تسمية البوليمر ذى التركيب التالي:





كما يلي: بولي (أوكسي سكسينيل) poly (oxy succinyl) وليس أوكسي (1،4 - داي أوكسو تتراميثيلين) وذلك لتعدد المقاطع في تسمية الوحدة المتكررة.

القاعدة السادسة: إذا كانت وحدة التكوين المتكررة تحتوي على تراكيب ثابتة الترقيم فيحافظ على نفس الترقيم عند تسمية البوليمر مشيراً إلى مواقع ارتباط الوحدات المتكررة كما في تسمية البوليمرات ذوات التراكيب التالية:

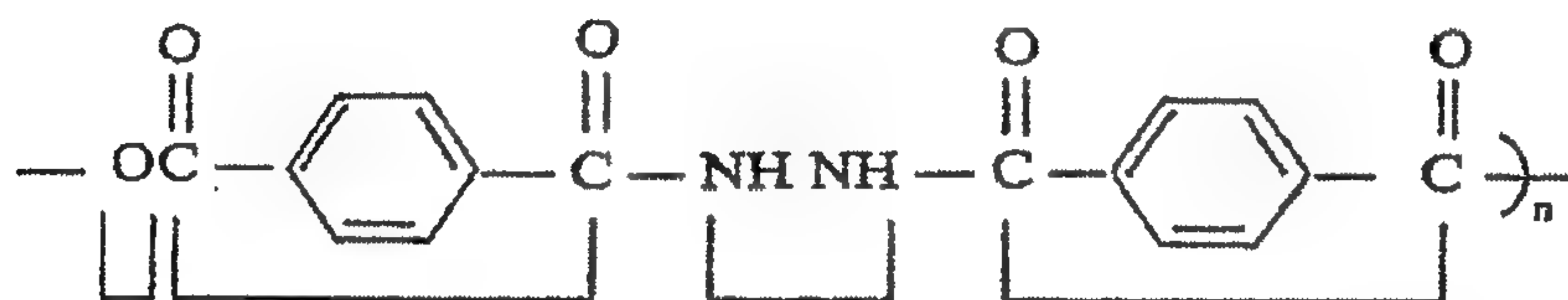
(1) : بولي (2،4 - بيريدين دايل) Poly(2،4-pyridinediyl)

(2) : بولي (2،7 - نفتالين) poly (2،7- naphthalene)

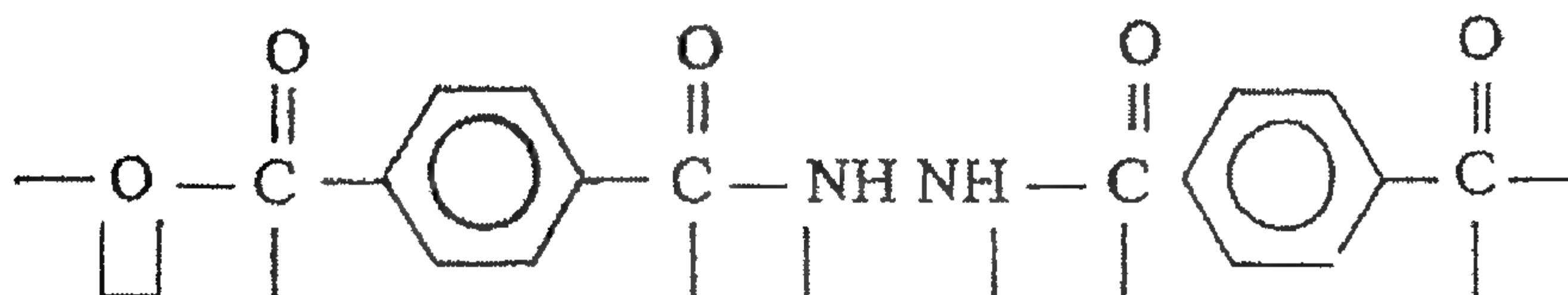
(3) : بولي (تراي سايكلو (1 و 2 و 2) هيبتيلين - 3،5)

poly (tricycle[2.2.1] heptylene)-3.5

القاعدة السابعة: عند تسمية وحدات التكوين المتكررة المتكونة من عدة وحدات ثانوية يجب اختيار الوحدة المتكررة بحيث يكون ترتيب الوحدات الثانوية فيها حسب الأفضلية. وبموجب القواعد التي سوف نتحدث عنها هنا وبعد اختيار الوحدة المتكررة المناسبة ثم تسمية الوحدات الثانوية حسب ترتيبها في الوحدات المتكررة على أن تختار أكبر الوحدات الثانوية قدر المستطاع. فلو كانت الوحدة المتكررة)



يكون اسم البوليمر (A . B . C) متكونة من ثلاث وحدات ثانوية ولتكن Poly(A ، B ، C). وعلى ضوء ذلك يمكن تسمية البوليمر ذي التركيب التالي كما يلي:



بولي (أوكسي تير فثالويل هايدرازو تير فثالويل)

poly (oxo terphthaloyl hydrazo terphthaloyl)



وليس: بولي (أوكسي كاربونيل 1، 4 - -فيلين باي كاربامويل 1، 4 - -فيلين كاربونيل)، وذلك لاستخدام وحدات ثانوية، وتجزئة الوحدة المتكررة إلى عدد أكبر من الوحدات الثانوية تكون أفضلية الوحدات الثانوية عند اختيار الوحدة المتكررة كما يلي:

أ- التراكيب الحلقية غير المتجانسة.

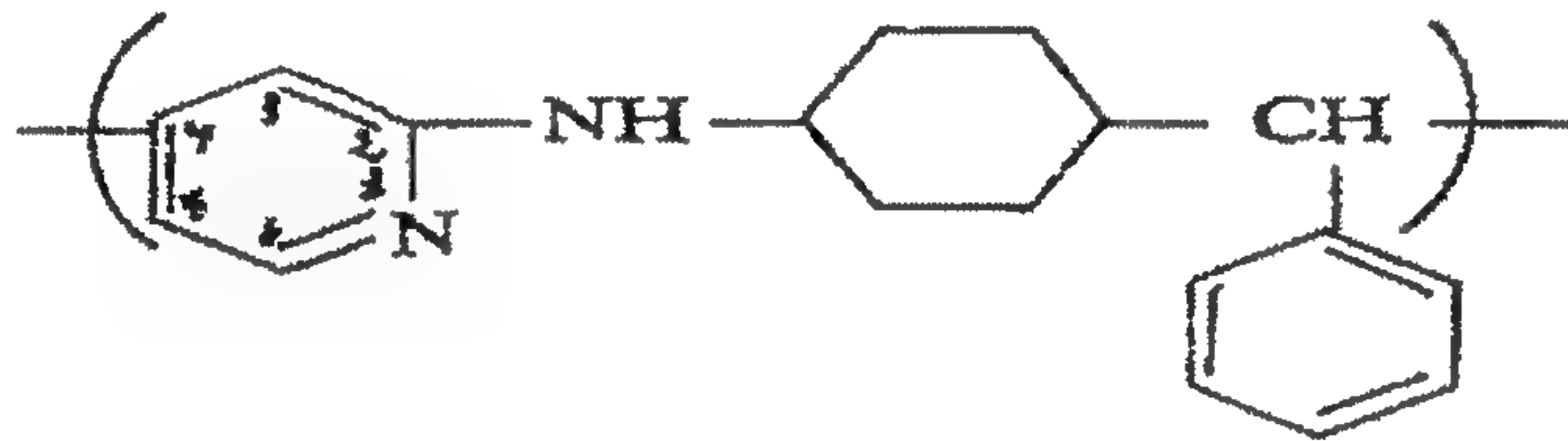
ب- السلاسل المحتوية على ذرات غير الكربون.

ج- الهيدروكربونات الحلقية والأروماتية.

د- السلاسل المحتوية على ذرات الكربون.

علماً بأن اختيار هذه الوحدات الثانوية لا يعتمد على وجود مجاميع معوضة، أو ذرات مرتبطة بالسلسلة البوليمرية، وعلى أن تكون الوحدة المتكررة ثنائية التكافؤ متى أمكن ذلك.

ومثال ذلك:



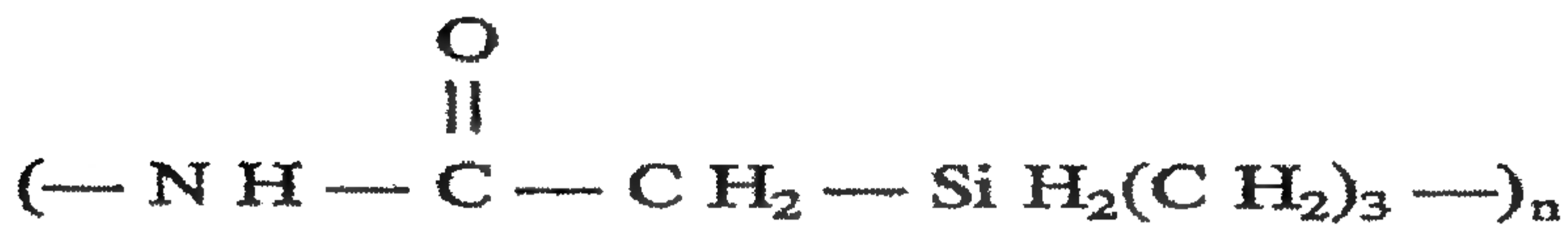
بولي (4، 2 - بيريدين داينيل - ايمينو 1، 4 - -سايكلو هيكسيلين بنزيليدين)

poly(4، 2-pyridine diylamino-1، 4- cyclohexylene benzyldiene)

القاعدة الثامنة: عند تسمية البوليمرات المحتوية على ذرات غير الكربون في سلاسلها يجب أن تبدأ الوحدة المتكررة بالذرة المختلفة. وفي حالة تعدد أنواع هذه الذرات غير الكربونية فيجب أن تتوالى حسب أفضليتها في الوحدة المتكررة. وقد اتفق العلماء على أن تكون أفضلية الذرات الترتيب التالي:

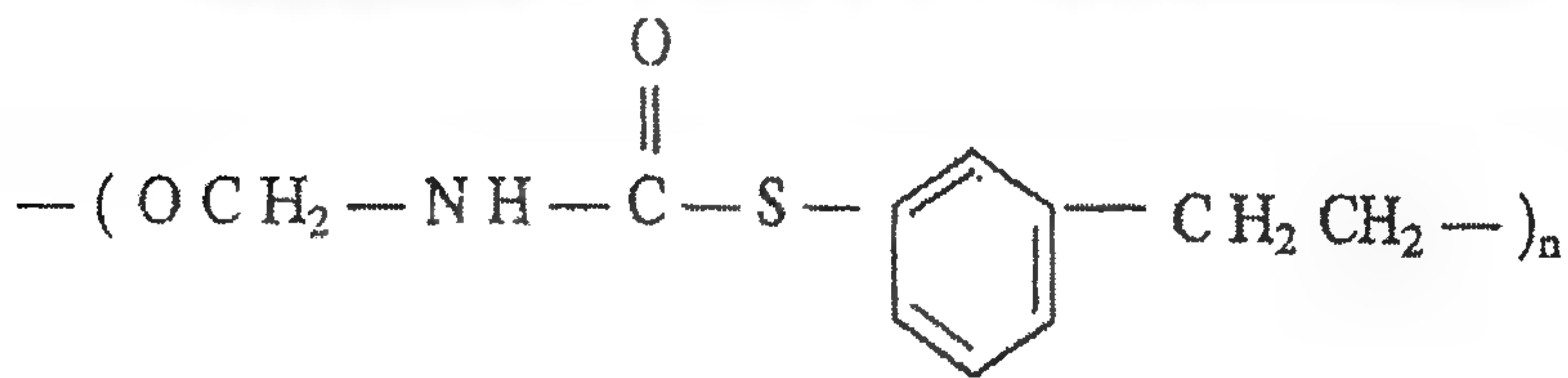
O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B. Hg

وهذا الترتيب مأخوذ من تسلسل مواقعها في الجدول الدوري. وعلى ضوء ذلك يمكن اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمرات التالية وتسميتها كما يأتي:



بولي (ايمينو - اوكسي ايثيلين) سيليلين تراي ميثيلين).

poly [imino (1- oxyethylene) silylene trimethylene]

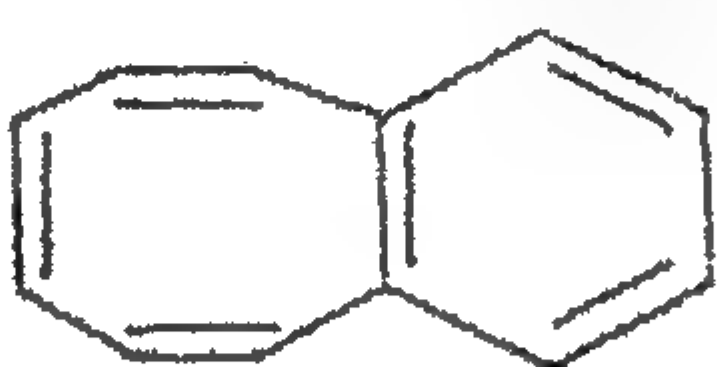

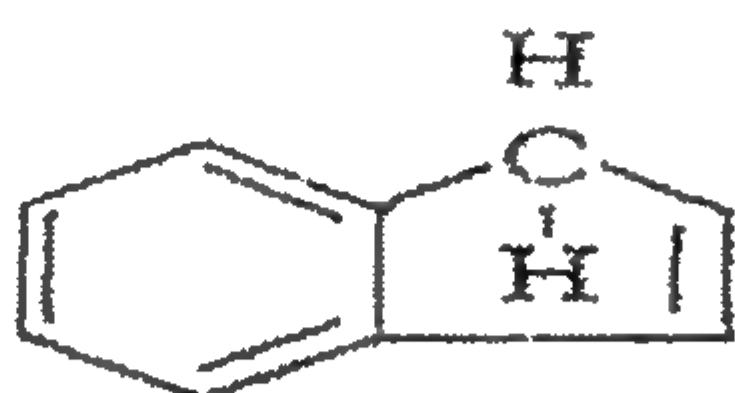
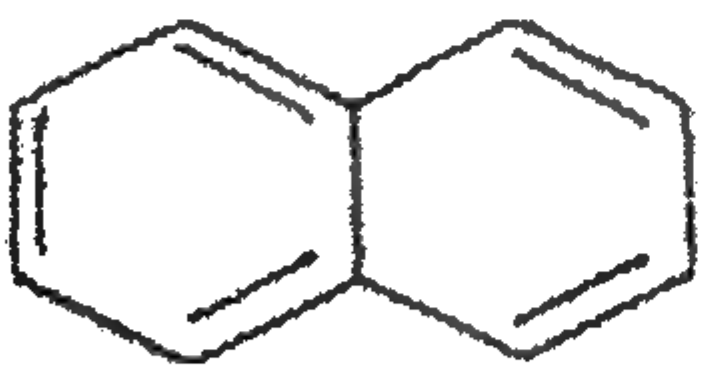
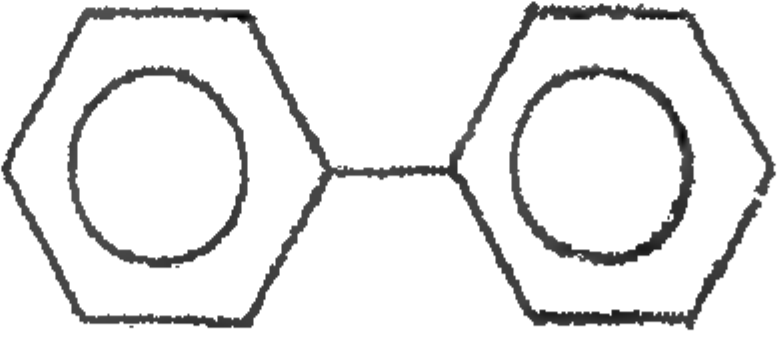
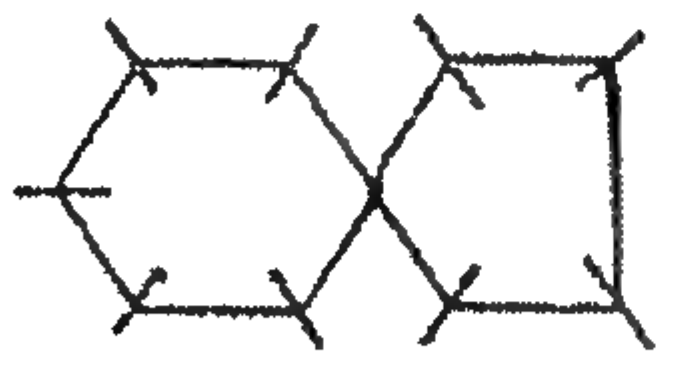
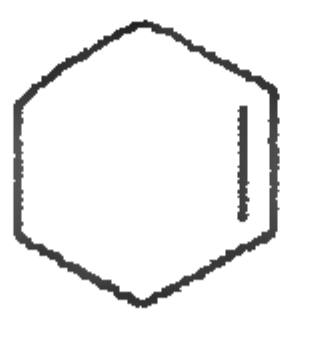

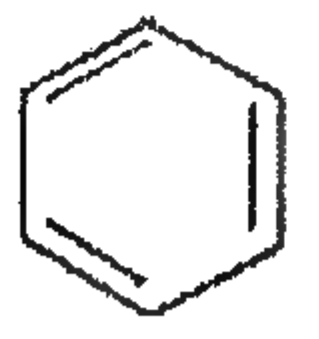


بولي (أو كسي ميثيلين إيمينو كاربونيل ثايو 1،3- فينيلين إيثيلين)

poly (oxy methylene amino carbonyl) thio-1,3- phenylene ethylene

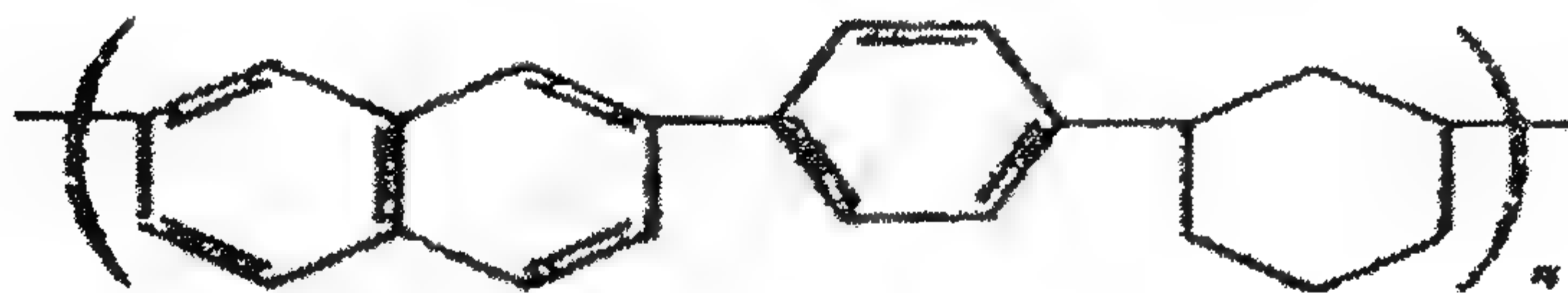
القاعدة التاسعة: عند اختيار الوحدة المتكررة التكوينية للبوليمرات المحتوية على التراكيب الأروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكربونية فيجب أن يكون ترتيبها في الوحدة المتكررة على النحو التالي:

التراكيب الأروماتية، ثم الحلقية، ثم السلاسل المفتوحة، وهذه تتباين في أفضليتها من حيث عدد الحلقات في المركب وكبر حجم الحلقة، مع زيادة عدد ذرات الكربون المشتركة بين الحلقات وكلما قل عدد ذرات الكربون المهدرجة، وندرج فيما يلي الأمثلة على هذا النوع من الأفضلية بالنسبة للمركبات الأروماتية والحلقية.

السبب	الأقل تفضيلاً	الأكثر تفضيلاً
عدد الحلقات		
كبر حجم الحلقات		
عدد ذرات الكربون المشتركة		
نسبة إلى قلة عدد ذرات الكربون المهدرجة.	 > 	 >



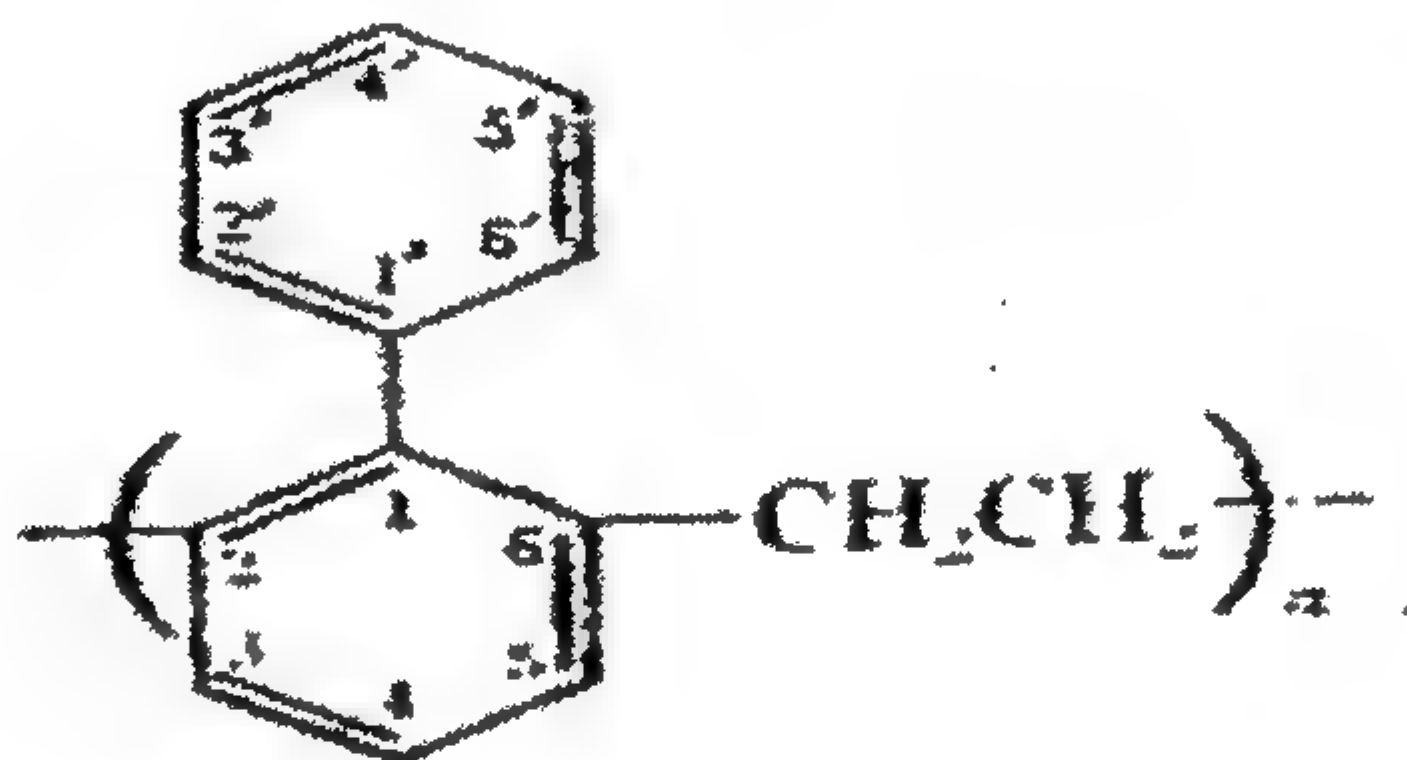
أمثلة على تسمية البوليمرات المحتوية على مثل هذه التراكيب:



Poly (3-chloro - 4,4' - biphenylene) methylene
(3- chloro -1, 4- phenylene) methylene]

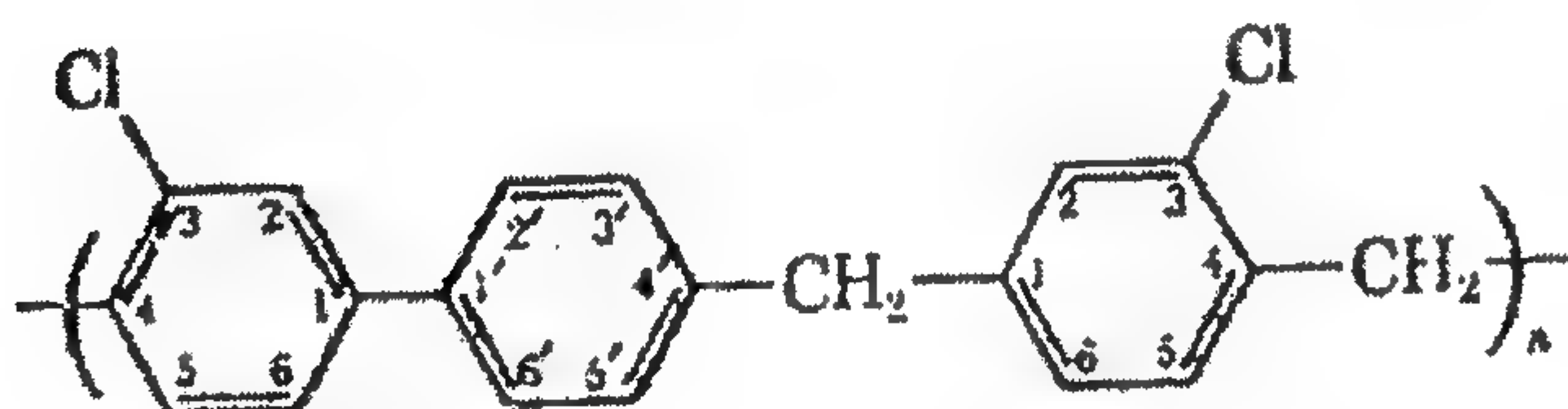
بولي (2,7-نفثالين-نفثالين-4,1-فينيلين-3,1-سايكلوهكسيلين).

Poly(2,7 - naphthalene- 1, 4- phenylene -1,3 - cyclohexylene)



بولي (2,6 - باي فينيلين ايثيلين)

poly (2,6 - biphenylene ethylene)

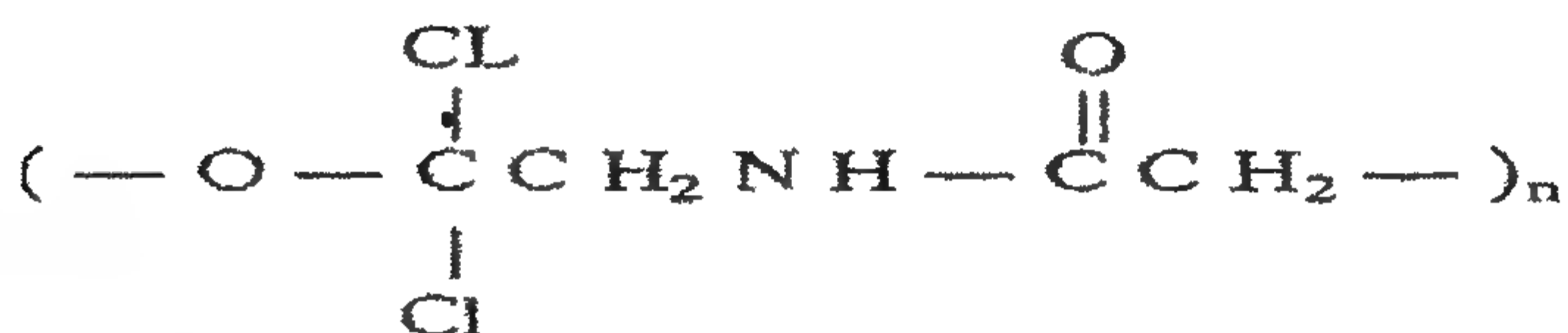


بولي (3-كلورو 4,4' - باي فينيلين) ميثيلين (3-كلورو 4,1-فينيلين) - ميثيلين.

القاعدة العاشرة: إذا كانت وحدة التكوين المتكررة في البوليمر متكونة من نوعين أو

أكثر من الوحدات الثانوية بهيئة سلاسل مفتوحة فتكون الأفضلية بين الوحدات الثانوية على النحو التالي:

أ- تزداد الأفضلية مع زيادة عدد المجاميع المعوضة في الوحدة الثانوية. ومثال ذلك:

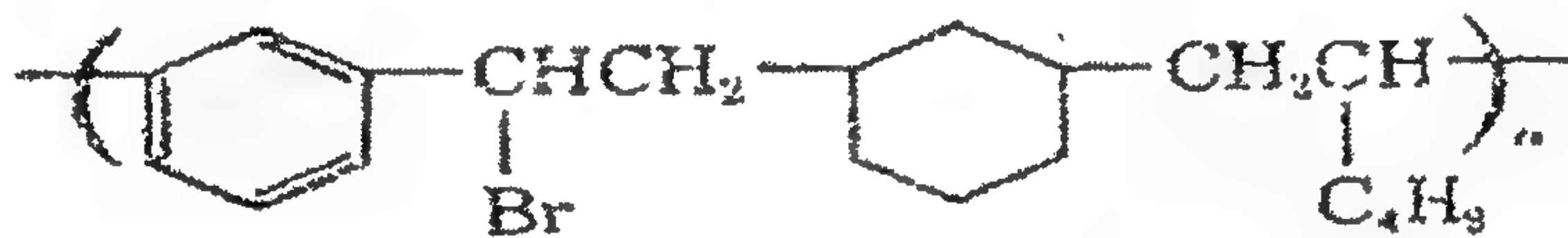


بولي (أوكسي (1,1-داي كلورو ايثيلين) امينو (1-اوكسو ايثيلين)

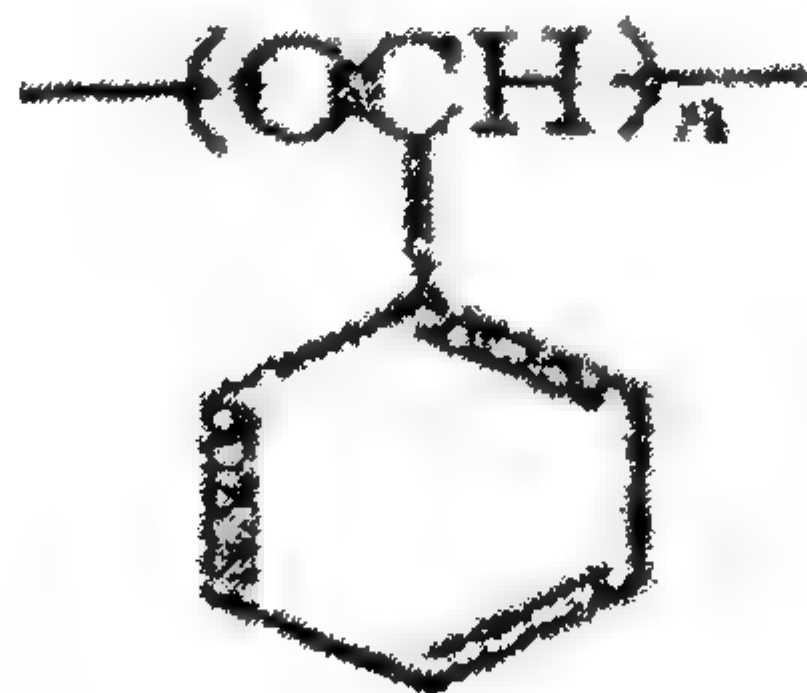
poly (oxy (1,1- dichloroethylene) amino (1- oxoethylene)

$$\text{—}(\text{S—}\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—})_n$$

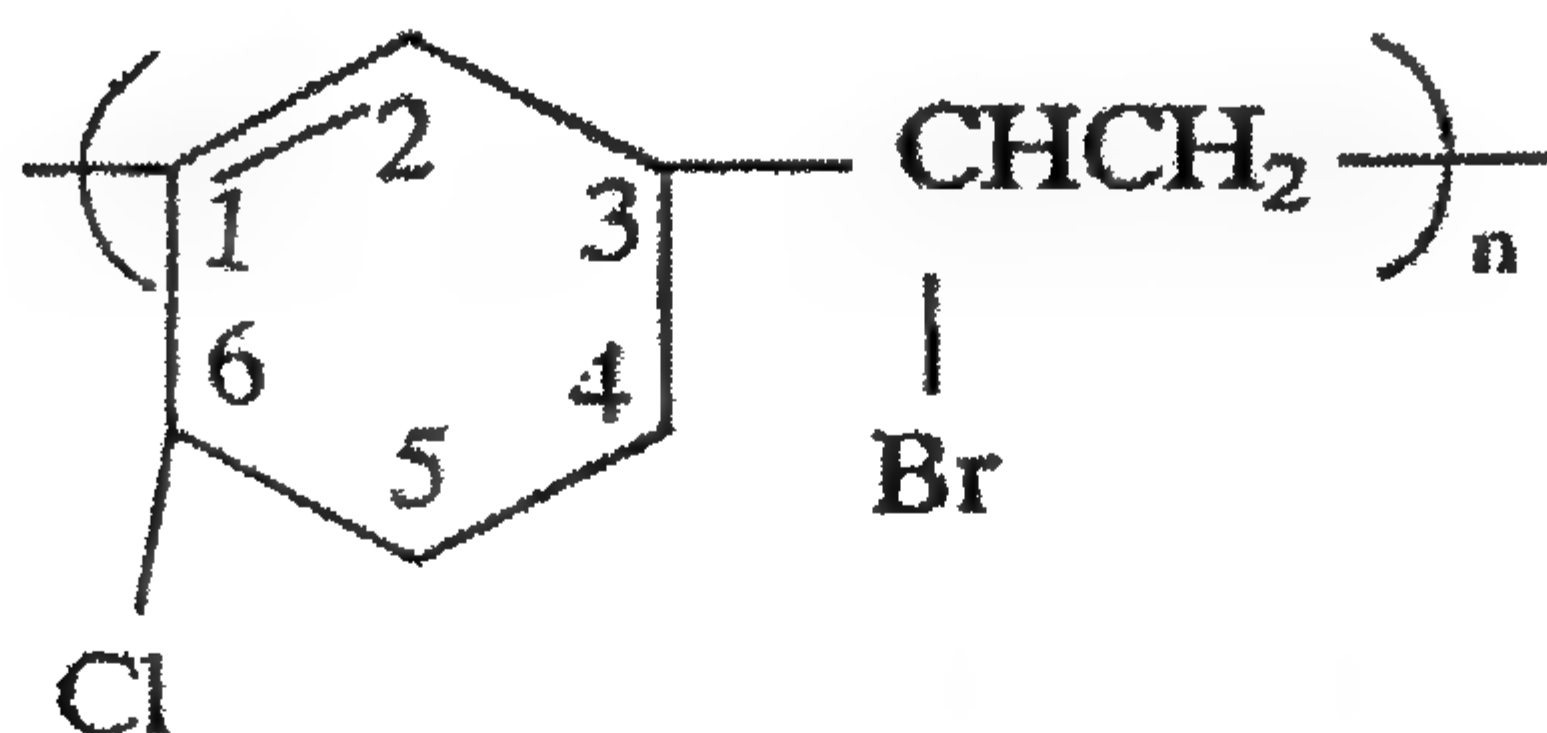
ج- ويعتمد على الترتيب الهجائي للمجاميع المعوضة، ومثال ذلك:



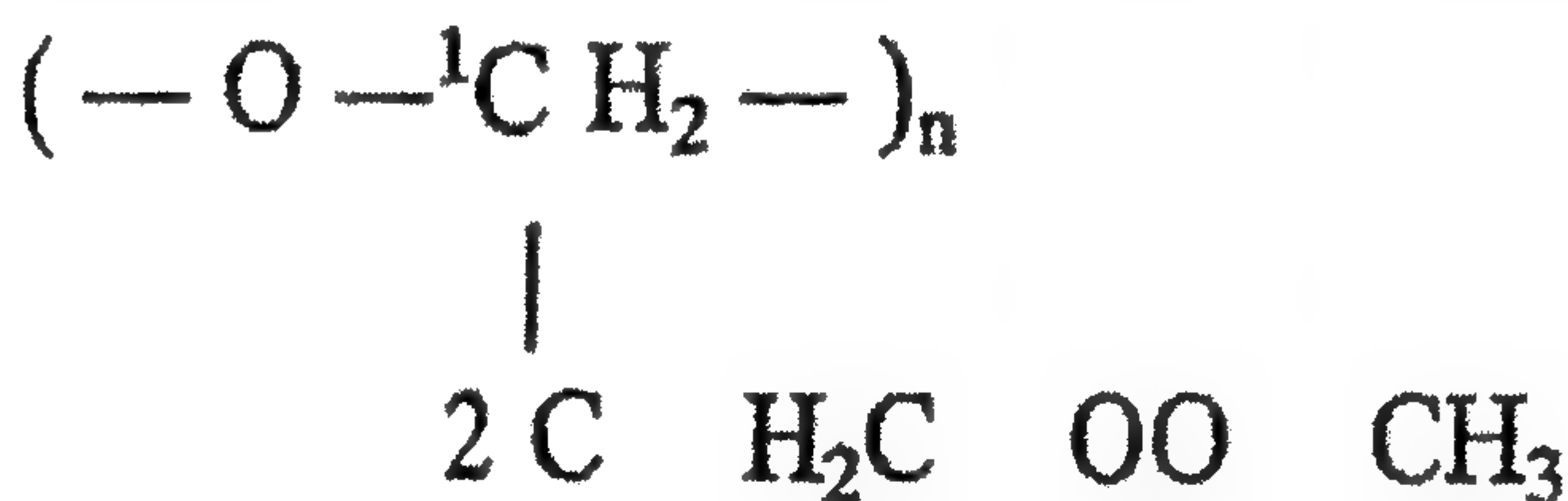
مركب بولى 0 أوكسى بنزيليدىن) التالى:



الوحدة المتكررة، ومثال ذلك:

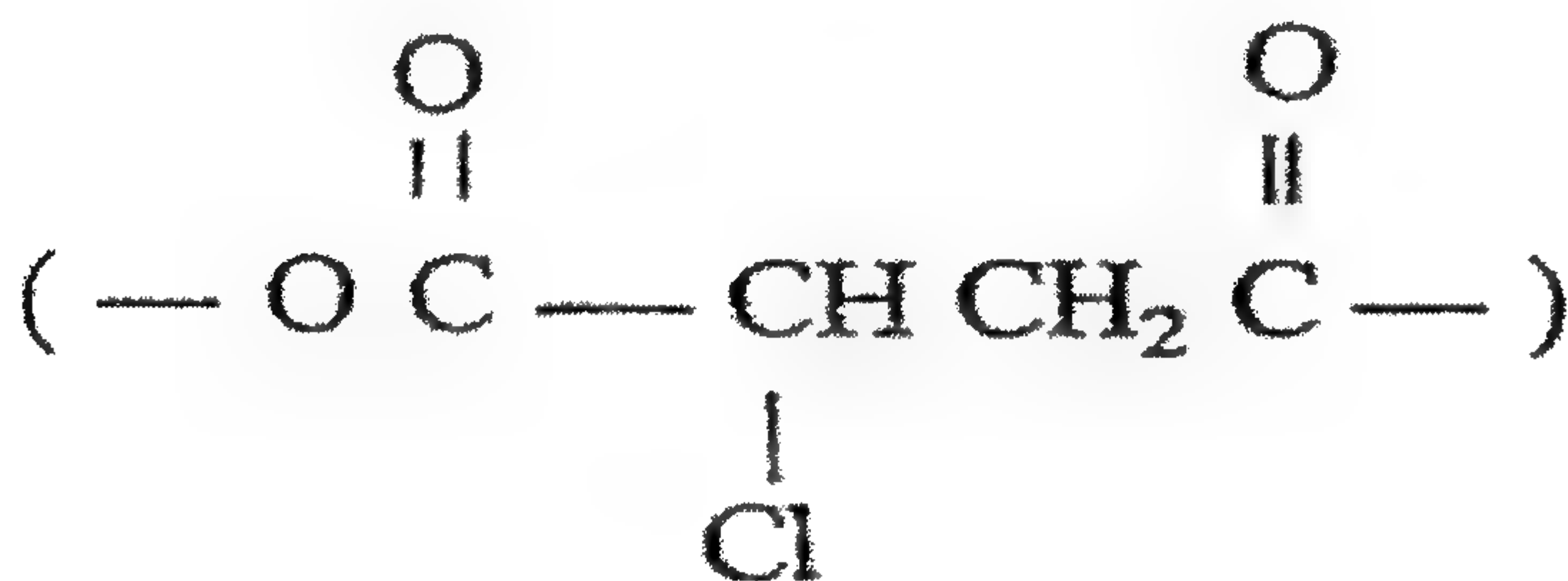


بولي (6-كلورو - 1 - سايكلو هكسين - 1,3 - يلين) (2-بروموايثيلين)
 poly [(6-chloro-1-cyclohexene-1,3-ylene) (1-bromoethylene)]



بولي (أوكسي 2 - (ميثوكسي كاربونيل) إيثيليدين)
 poly [oxy 2-(methoxycarbonyl) ethylidene]

ج- في حالة وجود مجاميع معوضة على وحدات متكررة مألوفة الأسم والتركيب
 فيمكن استخدام الأسم المؤلف للوحدة المتكررة مع بيان موقع التعويض ، ومثال
 ذلك:



بولي (أوكسي (2 - كلورو سكسينيل)
 [poly [oxy (2-chlorosuccinyl)]

ويمكن بإتباع الخطوات السابقة تسمية العديد من البوليمرات المعقدة التركيب والتي
 لا يمكن تسميتها بالطرق الأخرى .

الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and their Classification

أولاً: التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات:

تصنف البوليمرات من حيث مصادرهما إلى ثلاثة أصناف رئيسية هي:

أ- البوليمرات الطبيعية المصدر: ويمكن تقسيم هذه البوليمرات إلى الأنواع التالية:

1 - بوليمرات من مصادر عضوية: تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومنها: السليولوز، النشا، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الحرير الطبيعي، البروتينات، الأحماض النووية، الصوف، الشعر، الجلد... وغيرها. وهذه البوليمرات غالية الثمن لصعوبة الحصول عليها.

2 - بوليمرات من مصادر غير عضوية: مثل الأسبستوس، الجرافيت، الزجاج.

ب- البوليمرات المحضرة صناعياً: Synthetic Polymers

تشمل البوليمرات التي يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات الهامة صناعياً، وهي تشمل على البلاستيكات المختلفة، والمطاط الصناعي، والألياف الصناعية وغيرها. وينقسم هذا النوع إلى الأنواع التالية:

1 - بوليمرات طبيعية: مثل البولي استر- البولي أميد-البولي إيثيلين- البولي أكريليك- البولي كربونات- البولي بروبيلين وغيرها.

2 - بوليمرات غير عضوية: مثل بوليمرات البولي سليكون.

ج- البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers:

بوليمرات معاد تصنيعها من البوليمرات الطبيعية:

يشتمل هذا النوع على البوليمرات الطبيعية التي يجرى عليها بعض التحويلات إما بتغيير تركيبها الكيميائي مثل إدخال مجموعات جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجموعات الفعالة الموجودة فيه، أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة: خلاات السليولوز، نترات السليولوز، سليولوز مرسب (فسكوز)، السلوفان، الصوف الصناعي، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها الكثير. ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلاات السليولوز كمثال. إن السليولوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر، ولذلك فإن تصنيعة صعب جداً بشكلة الطبيعي، ويرجع ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية الموجودة فيه، والتي تقلل من درجة ذوبانة وانصهاره، ولكن عند تحويل عدد من مجموعات الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليولوز إلى استر الخلات (في حدود ثلاثة مجموعات أو أقل) فإن خلاات السليولوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية، ويمكن بالتالي تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية، أو رقائق بلاستيكية وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

ثانياً: التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر:

Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية إلى ثلاثة أصناف رئيسية:

أ- البوليمرات العضوية: تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية (وحدات تركيبية عضوية متكررة)، أو أنها ناتجة من مصدر عضوي، وهي تعتبر أكثر البوليمرات أهمية في الوقت الحاضر.

ب- البوليمرات الغير عضوية: Pure Inorganic Polymers: تتكون هذه البوليمرات عادة من مركبات غير عضوية، وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السليكون (-Si-) فقط، أو النيتروجين (-N-)، أو الفوسفور والنيتروجين (-P-N-) معاً، أو البورون والنيتروجين (-B-N-).

وتمتاز مثل هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعل المواد الكيميائية. ويوجد عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات البريت والفوسفور والسليكون والبورون. إلا أن الاستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر فيما عدا بوليمرات السليكون التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية والبولي سليكات (الأسبستوس) وبولي أوكسيد السليكون (الزجاج) وغيرها.

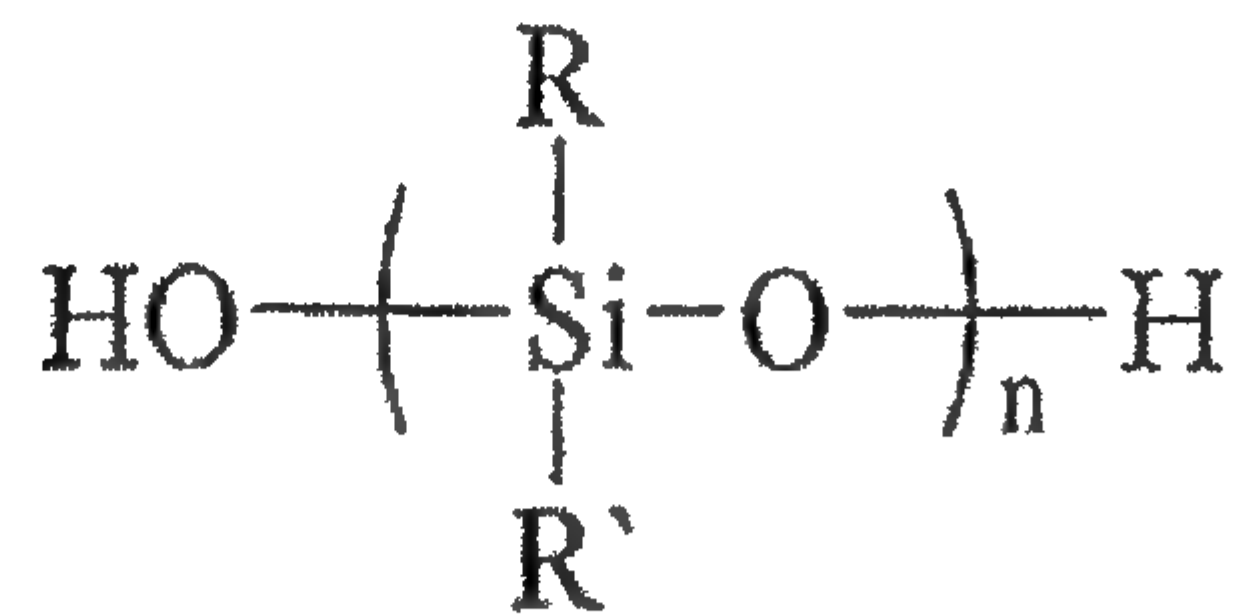
جدول رقم (6)

تركيب بعض أنواع البوليمرات غير العضوية وبعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

الخواص	التركيب الكيميائي	اسم البوليمر
-----	$\left(R - S_n \right)_y$	بولي كبريتيد
-----	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ S - O \\ \\ O \end{array} \right)_n$	بولي أوكسيد الكبريت
-----	$\backslash S = N \quad N = S \quad S = N \quad S$	بولي نتريد الكبريت
مقاوم جيد لدرجات الحرارة العالية.	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ P - O \\ \\ X \end{array} \right)$	بولي أوكسي هاليد الفوسفور
يتفكك فوق 350م5	$\begin{array}{c} Cl \quad \quad Cl \\ \quad \quad \\ - P = N - P = N - \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad Cl \end{array}$	بولي كلوريد الفوسفونتريليك
مقاوم جيد للحرارة ينصهر فوق 1000م5	$\begin{array}{c} Cl \quad Cl \quad N - \\ \quad \quad \\ - P = N - P = N - \\ \quad \quad \\ Cl \quad Cl \quad Cl \end{array}$	بولي فوسفازين

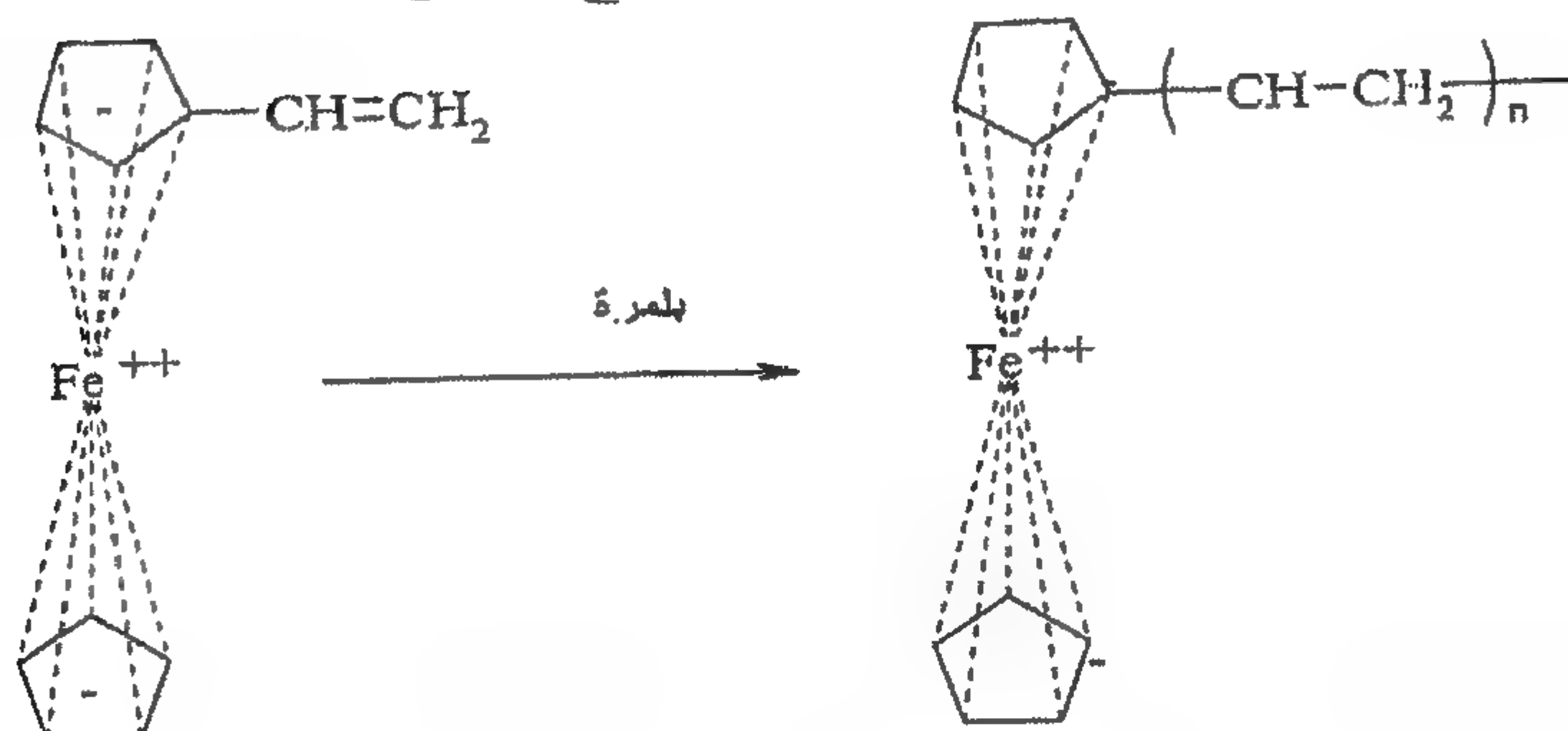
الخواص	التركيب الكيميائي	اسم البوليمر
-----	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{N} - \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} = \text{N} - \\ \quad \quad \end{array} $	بولي اوكسونتريد الفوسفور
مقاوم جيد للحرارة يتسامى عند تسخينه فوق 1200م ⁵ ، ويكون ألياف شبيهة بألياف الأسبستوس.	$ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Si} \quad \text{S} \quad \text{Si} \quad \text{S} \quad \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \end{array} $	بولي ثنائي كبريتيد السليكون
بوليمر ينصهر فوق 300م ⁵ ، ولا يذوب في معظم المذيبات العضوية	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \quad \text{HN} \quad \text{B} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{B} \quad \text{N} \quad \text{B} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	بولي بورازول

ج- البوليمرات العضوية- غير العضوية: يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحتوى على بعض المجاميع العضوية. وتمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة، ومن الأمثلة على هذا الصنف على هذا الصنف بوليمرات السليكون، والمخطط التالى يوضح الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى إحدى أنواع هذه البوليمرات:



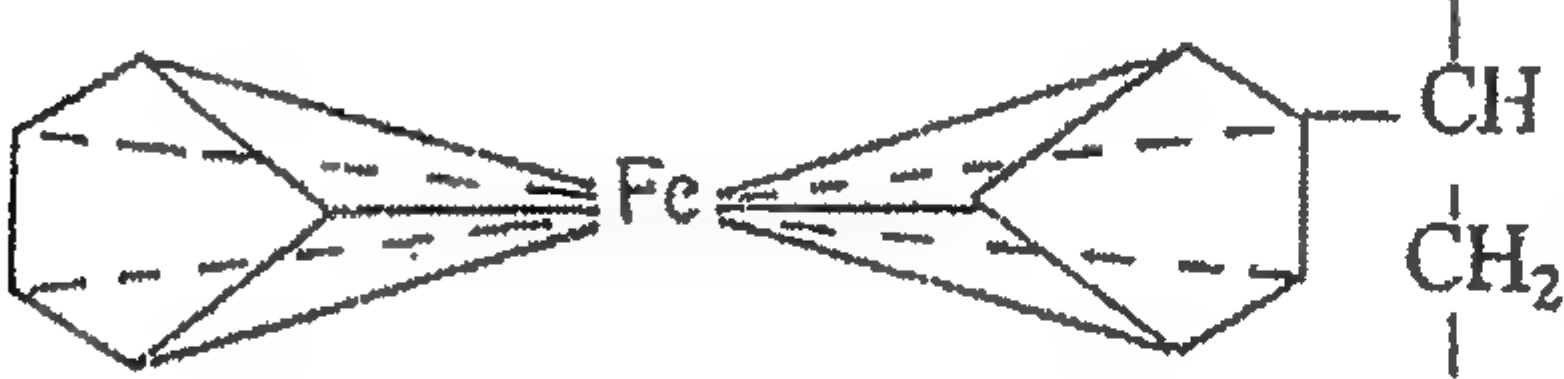
حيث (R، R') تمثل مجاميع عضوية مختلفة. ويمكن أن يصنف هذا النوع إلى بوليمرات متضمنة روابط معدنية (co-ordination polymers) وهى تسمى فى بعض

المصادر تحت عنوان (metal chelate polymers) حيث يدخل أيون معدني ضمن السلسلة البوليمرية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة رابطة تناسقية (co-ordination bond). ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلورة مونوميرات تحتوي على الأيون المعدني، ومن الأمثلة على ذلك المونوميرات الحاوية على الفيروسين ferrocene كما هو موضح كالتالي:



ويوضح الجدول (7) بعض الأنواع الهامة من البوليمرات العضوية - غير العضوية.

	بولي سلفون
	بولي سيلوكسان
	بولي (سيلوكسانات المعدنية)
	M = Sn, Ge

$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{M}''-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{M}''- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{O} \end{array}$	$M'' = \text{Ti}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$M''' = \text{P, AS}$
	بولي فينيل فيوروسين

ثالثاً: التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

تصنف البوليمرات اعتماداً على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية إلى

الأصناف التالية:

أ- البلاستيك المتلين بالحرارة Thermoplastics؛

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية، ولكنها تتلين بالحرارة وتحول إلى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها وتشكيلها، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة المتلينة تنصهر وتسيل، وهي تكون معظم البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تترسب المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة. ومن أمثلة هذه البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف: البولي إيثيلين، والبولي ستيرين، والبولي كربونات، وبولي كلوريد الفينيل، والبولي بروبيلين وغيرها من البوليمرات. ويضم هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة حيث تتحول لمصهور، وعند الاقتراب من درجة

الانتقال الزجاجي تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحولها إلى مصهورات لزجة. وعند خفض درجة الحرارة تسترجع حالتها الصلبة القوية، وتستغل هذه الخاصية في تصنيع هذا الصنف الهام من البوليمرات، وهو من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً.

ب- البوليمرات المتصلبة حرارياً؛ Thermosetting Polymers

يشمل هذا الصنف البوليمرات التي تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في قوالب خاصة. وتتعرض هذه البوليمرات لتغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء. وتستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهرباء، وهي تدخل في العديد من الصناعات الكهربائية والمنزلية، وهي تشكل البوليمرات التي تدخل في الاستخدامات الصناعية الخاصة. ومن أمثلة هذه البوليمرات راتنجات الفينول فورمالدهيد، وراتنجات اليوريا فورمالدهيد، والميلامين فورمالدهيد، والأبيوكسي، وبعض البولي استرات المتشابكة وغيرها.

خصائص البوليمرات المتصلبة بالحرارة؛

- معقدة التركيب ومتشابكة الجزيئات crosslinked بعد التسخين.
- صلبة القوام وعديمة الذوبان في المذيبات الكيميائية الشائعة الاستخدام.
- تمتلك مقاومة عالية تجاه الحرارة (أى أنها لا تنصهر بالحرارة بعد تلينها ثم تصلدها).
- غير موصلة للحرارة والكهرباء (رديئة التوصيل) ولذلك تستعمل في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهرباء.

طرق تحويل البلاستيك المتلين بالحرارة إلى بلاستيك متصلد بالحرارة؛

يمكن إجراء هذا التحويل بطرق كيميائية مثل إضافة بعض المركبات التي تعرف بالعوامل المتشابكة Crosslinked agentes إلى مواد البلاستيك ثم تسخينهما معاً، حيث تحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك polymer

crosslinked. كما تستخدم طرق فيزيائية كتعريض البلاستيك لأشعة عالية الطاقة ، مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر .

ج- البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers : تتميز البوليمرات المرنة مثل المطاط بصفات عديدة مثل الاستطالة بالضغط وقابليتها وقدرتها على التمدد والتقلص resilience or resiliency. إن قابلية هذا الصنف من البوليمرات على إظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية ، بحيث يكون معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجية Tg للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها ، حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الوضعية.

جدول رقم (8) أهم أنواع المطاط الصناعي.

نوع المطاط	التركيب الكيميائي	تاريخ الاستخدام
المطاط الطبيعي بولي سس (1،4 - ايزوبرين)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{---}$	-----
النيوبرين (بولي كلوروبرين)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{---}$	1931م
مطاط النتريل	كوبوليمرات البيوتادايين - اكريلونيتريل	1937م
مطاط S.B س.ب.	كوبوليمرات السترين - بيوتادايين.	1937م
مطاط البيوتيل	كوبوليمرات الأيزوبيوتين - ايزوبرين	1934م
مطاط البيوتادايين	بولي بيوتادايين سس 1،4 - ترانس 1،4	1961م
بولي بيوتادايين يحتوى على نسبة عالية من الأيزومير سس.	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \text{---} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{---}$	1960م

نوع المطاط	التركيب الكيميائي	تاريخ الاستخدام
بولي ايزوبرين	س1، 4 بولي ايزوبرين صناعي	1961م
مطاط الأيثيلين بروبيلين	كوبوليمرات الأيثيلين - بروبيلين	1962م
مطاط الأيثيلين بروبيلين	كوبوليمرات الأيثيلين - بروبيلين والداين.	1963م

د- الألياف الصناعية: تستخدم الألياف الصناعية في صناعة الأقمشة والمفروشات ، وتكون البوليمرات المستخدمة عادة من النوع المتبلور crystalline polymer وذات قوى تماسك كبيرة بين جزيئاتها .

الخصائص الواجب توفرها في الألياف الصناعية: يجب أن تتمتع البوليمرات المستخدمة في تصنيعها بالخصائص التالية: القوة والمتانة- القابلية للتبلور- السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب في اتجاه محور الألياف حتى تكسبها القوة والمتانة- السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة حتى يمكنها أن تتراص في اتجاه محور الألياف - درجة الانتقال الزجاجي T_g مرتفعة نسبياً- تقاوم ظروف الاستخدام كالغسيل والكوى وغيرها- القوى الجزيئية فيها عالية ولذلك فإن سلاسل البوليمر تحتوى على مجموعات مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها- البوليمرات ثابتة تجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل - يكون لها قابلية جيدة للصبغة- لها قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن العرق لتبديد الشحنات الكهربائية الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم- تتمتع بالقدرة على منع الشحنات الكهربائية المستقرة . ومن أهم بوليمرات هذا الصنف: النايلون (البولى أميدات)- البولى أسترات الخطية- بولى أكريلو نيتريل (الألياف الأكريلية) -البولى بروبيلين وغيرها .

هـ- مركبات اللصق والمواد الطلائية Adhesive and Coatings :

تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية . وتعمل طبيعة الأسطح اللاصقة على تحديد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها ، فإذا كانت الأسطح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة ، لأن الالتصاق

فى هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائى لسلاسل البوليمر اللاصقة بين السطحين . أما إذا كانت الأسطح غير نفاذة مثل أسطح المعادن والزجاج وغيرها ، ففى هذه الحالة يجب أن يحتوى البوليمر على مجموعات مستقطبة حتى تكون عملية اللصق جيدة ، بفضل القوى التى تحصل بين المجموعات المستقطبة والأسطح المستقطبة غير النفاذة . ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة: البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربى والصمغ الحيوانى والمطاط الطبيعى والألبومين والدكسترين والنشا وغيرها . وهناك أصناف أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على نوع الاستخدام ومنها الأصماغ - الأفلام أو الرقائق البلاستيكية - صبغات البلاستيك . ومن أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كمواد لاصقة أكريلية مايلى: خلاط وبيوتيرات ونترات السليولوز - الأيوكسيدات - المطاط الصناعى (مطاط النتريل ومطاط النيوبرين) - بولى ايزوسيانات - راتنجات الميلامين فورمالدهيد والفينول فورمالدهيد واليوريا فورمالدهيد - بولى اميدات - بولى استرات - بولى يوريثانات - بولى فينيلات - بولى سليكونات .

رابعاً: التصنيف المعتمد على الشكل البنائى لجزيئات البوليمر:

Classification Based on the Structural Shape of Molecules

تصنف البوليمرات على أساس الشكل البنائى للجزيئات البوليمرية إلى ثلاثة أصناف رئيسية تختلف فى خواصها الفيزيائية والميكانيكية وفى استخداماتها وهى كالتالى:

أ- البوليمرات الخطية Linear Polymers : تكون الوحدة التركيبية فى هذه البوليمرات مرتبطة مع بعضها بشكل خطى متواصل . وتحضر هذه البوليمرات بطرق خاصة ، ومن مونوميرات معينة بحيث تكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى ، وتمتاز بخواصها الميكانيكية المرغوبة . ومن أمثلة هذه البوليمرات: البولى ايثيلين عالى الكثافة الذى يحضر باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيغلر - ناتا Ziegler-Natta catalyst ويكون لهذه البوليمرات سلاسل خطية غير متفرعة . يمكن أن توجد البوليمرات الخطية فى حالات ثلاث وذلك تبعاً لدرجة الحرارة . فهى توجد عند درجات

حرارة منخفضة نسبياً في حالة مرنة - صلبة (حالة زجاجية) ثم تنتقل أثناء ارتفاع درجة الحرارة إلى الحالة العالية المرونة (الكاوتشوكية) ولدى متابعة التسخين تكتسب هذه البوليمرات سيولة معينة وتنتقل إلى حالة اللدانة (اللزجة). وتسمى درجة حرارة الانتقال من الحالة الزجاجية إلى الحالة العالية المرونة بدرجة الانتقال الزجاجي (الترجج) أما درجة حرارة الانتقال من الحالة العالية المرونة إلى الحالة اللدنة فتسمى بدرجة السيولة fluidity. ويطلق أحيانا على درجة الترجج اسم درجة التلين، وذلك للتعبير عن التغير في الخواص الذي يحدث عند ارتفاع درجة الحرارة وليس عند انخفاضها. غير أن الحالات الثلاث لا تظهر عملياً عند كل مجموعة من البوليمرات الخطية. إذ يلاحظ أن تحطيم البوليمرات التي تتمتع بدرجة بلورة عالية جداً، والحاوية على روابط متينة بين السلاسل، يبدأ قبل بلوغ درجة السيولة حتى أنه يبدأ أحيانا قبل الوصول إلى درجة الترجج. وهذا يحدث أيضاً عند البوليمرات الخطية التي تتمتع سلاسلها ببنية أكثر قساوة، ولا تظهر تلك المرونة، التي تتصف بها البوليمرات الخطية الأخرى. هذا وينتمي السليولوز إلى البوليمرات الخطية ذات السلاسل القاسية. فهو لا ينتقل إلى الحالة العالية المرونة عند تسخينه حتى درجة التحطيم. إن درجتى الترجج والسيولة لا تشبهان بطبيعتهما انتقالات المواد من حالة تجمعية إلى أخرى. فهما، قبل كل شيء، لا تعتبران ثابتين حتى بالنسبة إلى عينة البوليمر المدروسة. ولا يمكن فهم طبيعة هذه الانتقالات فهماً صحيحاً إلا بعد دراسة خصائص البناء الداخلى، وبعض الخواص الميكانيكية للبوليمرات. وتعتبر درجة الترجج بوجه عام عن درجة الحرارة التي تصبح عندها الحركة الحرارية لبعض حلقات السلسلة كافية لإعطاء هذه السلسلة بعض الليونة أو المرونة، أي تصبح قادرة على التغلب على الأثر الذي يمنع تفاعلها مع الأقسام المتاخمة من السلاسل الأخرى. وعند درجة السيولة، التي توافق الانتقال من الحالة العالية المرونة إلى الحالة اللزجة السائبة، تبلغ الحركة الحرارية (بارتفاع درجة الحرارة) للجسيمات قيمة تكفى لقطع الروابط الضعيفة نسبياً بين السلاسل. وعند استمرار ارتفاع درجة الحرارة

تكتسب سلاسل البوليمر شيئاً فشيئاً قدرة على الانتقال الانتشاري الواحدة بالنسبة إلى الأخرى، وعندئذ يصبح البوليمر لدناً وينتقل إلى الحالة اللزجة السائبة، وعندما ترتفع درجة الحرارة بعد ذلك لن يستطيع البوليمر في أغلب الأحيان الانتقال إلى حالة سائل سهل الحركة، وذلك لأنه بالنظر إلى البعد الكبير للسلاسل فإن درجات الحرارة اللازمة لتحقيق هذا الانتقال تقع عادة فوق درجة تخريب البوليمر، أى فوق درجات الحرارة التى تصبح عندها الحركة الحرارية للجسيمات قادرة على قطع الروابط الكيميائية فى سلاسل البوليمر. يكون البوليمر في الحالة الزجاجية مادة مرنة - صلبة، أما قابليته على التشوه عند تأثير قوى ميكانيكية خارجية فصغيرة جداً خاصة عند درجات حرارة ليست قريبة جداً من درجة التزجج. تزداد القابلية على التشوه ازدياداً شديداً فى منطقة درجة التزجج. ويطراً على البوليمر في الحالة العالية المرونة وتحت تأثير ثقل خارجي تغير كبير في شكله وأبعاده. ومع ذلك يعتبر حتى هذا التشوه القوى تشوهاً مرناً، حيث تعود المادة من جديد إلى شكلها وأبعادها الأصلية بعد انقطاع تأثير القوة الخارجية. وتزداد القابلية على التشوه عند البوليمر أكثر فأكثر فوق درجة السيولة وتحت ثقل ثابت، حيث يلاحظ بأنه عند انقطاع تأثير القوة لا تعود المادة تماماً إلى حالتها الأصلية، وإنما يبقى فيما بعض التشوه (اللدن) أى أن المادة تكتسب لدونة. ومن الطبيعي أن البوليمرات الخطية تتمتع بوجه عام بزحف أكبر منه فى البوليمرات الفراغية، إذ يختلف الزحف فيهما عند درجات حرارة الغرفة من رتبة إلى ثلاث رتب (أى أنه عند البوليمرات الفراغية أقل بعشرات ومئات وآلاف المرات منه عند البوليمرات الخطية) بينما يكون الزحف فى الفولاذ أقل أيضاً بثمانى رتب. ولهذا لا يمكن استخدام العديد من البوليمرات وهى فى حالتها النقية من أجل تحضير سلع تخضع لثقل فترة طويلة. ويزداد الزحف بارتفاع درجة الحرارة. ومن الممكن إنقاظه بشكل ملموس عن طريق إدخال مواد حشو فى كتلة البوليمر.

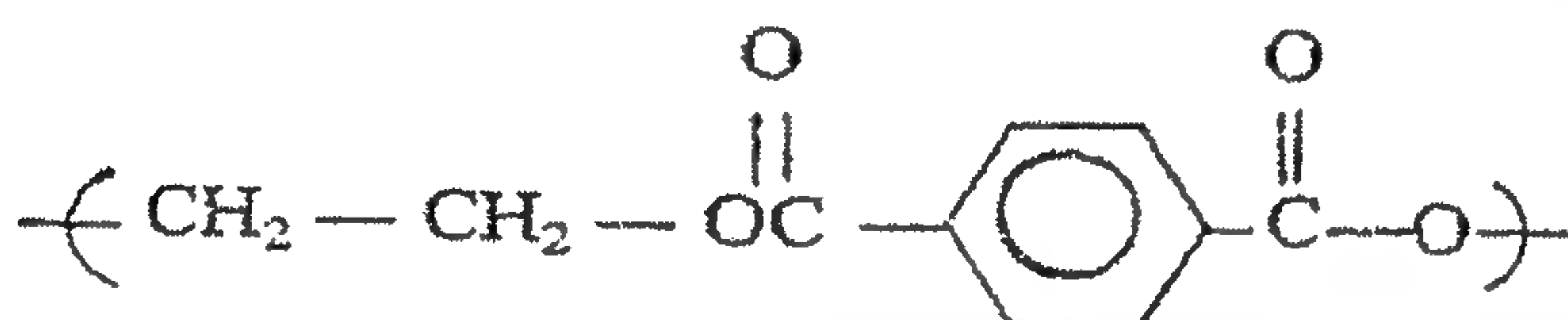
ب- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers : تتكون هذه البوليمرات المتفرعة إما بسبب مونوميرات متعددة المجموعات الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية. وتكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع. ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي، وموقعة على سلسلة البوليمر، فقد تكون هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية، أو بشكل مشطى أو سلمى. ولهذه التفرعات تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية مثل قابليتها للتبلور، ودرجة الانصهار T_m ودرجة الانتقال الزجاجي T_g ، وعلى صفاتها الميكانيكية المختلفة. وفي هذا المجال يجب التمييز بين البوليمرات الخطية التي تحتوى سلاسلها على مجموعات معوضة مثل حلقة البنزين، أو مجموعة الميثيل، أو ذرة الكلور، الموجودة فى البولى ستيرين، والبولى بروبيلين، وبولى كلوريد الفينيل على التوالى، لأن المجموعات المعوضة تعتبر جزء من الوحدة التركيبية للبوليمر لأن التفرع يتكون عادة من عدد من الوحدات التركيبية. ومن أمثلة هذه البوليمرات: البولى ايثيلين منخفض الكثافة.

ج- البوليمرات المتشابكة Branched Polymers : تكون السلاسل البوليمرية فى هذا الصنف من البوليمرات متشابكة مع بعضها ومرتبطة مع بعضها فى أكثر من موقع واحد. و لدرجة التشابك تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية. ومن الملاحظ أنه مع زيادة درجة التشابك تقل الصفات المطاطية وترتفع درجة الانصهار، وعندما تصبح درجة التشابك عالية بشكل ملحوظ يصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير موصل للحرارة والكهرباء، ومن أمثلة بوليمرات هذا الصنف الراتنجات المتصلبة حرارياً مثل راتنجات اليوريا فورمالدهيد والفينول فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد وغيرها.

خامساً : التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات :

Classification Based on the Homogeneity of Polymers

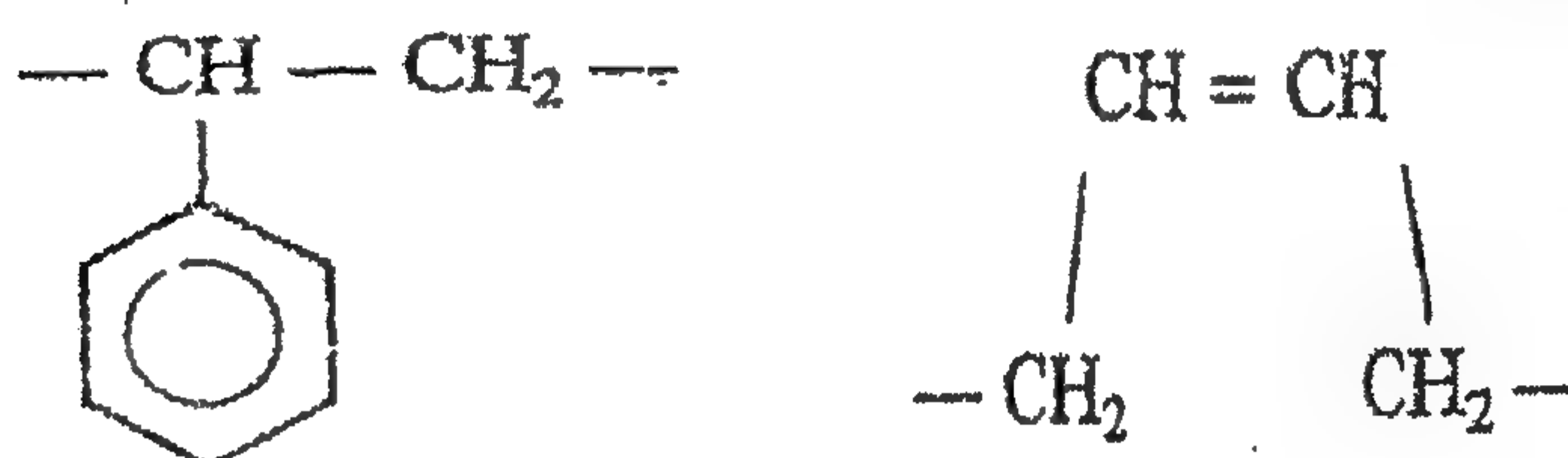
أ- البوليمرات المتجانسة Homopolymers : تسمى البوليمرات التي تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمرات المتجانسة ، على سبيل المثال ، يتكون البولي إيثيلين من نوع واحد من الوحدات التركيبية وهي وحدات الأيثيلين (-CH₂-CH₂-) وكذلك الحال مع بولي تيرفيثالات الأيثيلين الذي يتكون من تيرفيثالات الأيثيلين كوحدات تركيبية:



ب- البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers: تتكون السلاسل البوليمرية لهذا الصنف من البوليمرات من أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية ، كما أنها تتكون نتيجة لاستخدام أكثر من مونومير واحد. ويلاحظ أن تركيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر هو الذي يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر. وتمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية هامة حيث يمكن من خلال البلمرة المشتركة co-polymerization تحسين الكثير من خواص البوليمرات وادخال الكثير من الخصائص الجديدة في البوليمر المشترك. وعلى سبيل المثال ، لو أخذنا كوبوليمر الأستيرين بيوتاديين

نجد أنه يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هي:

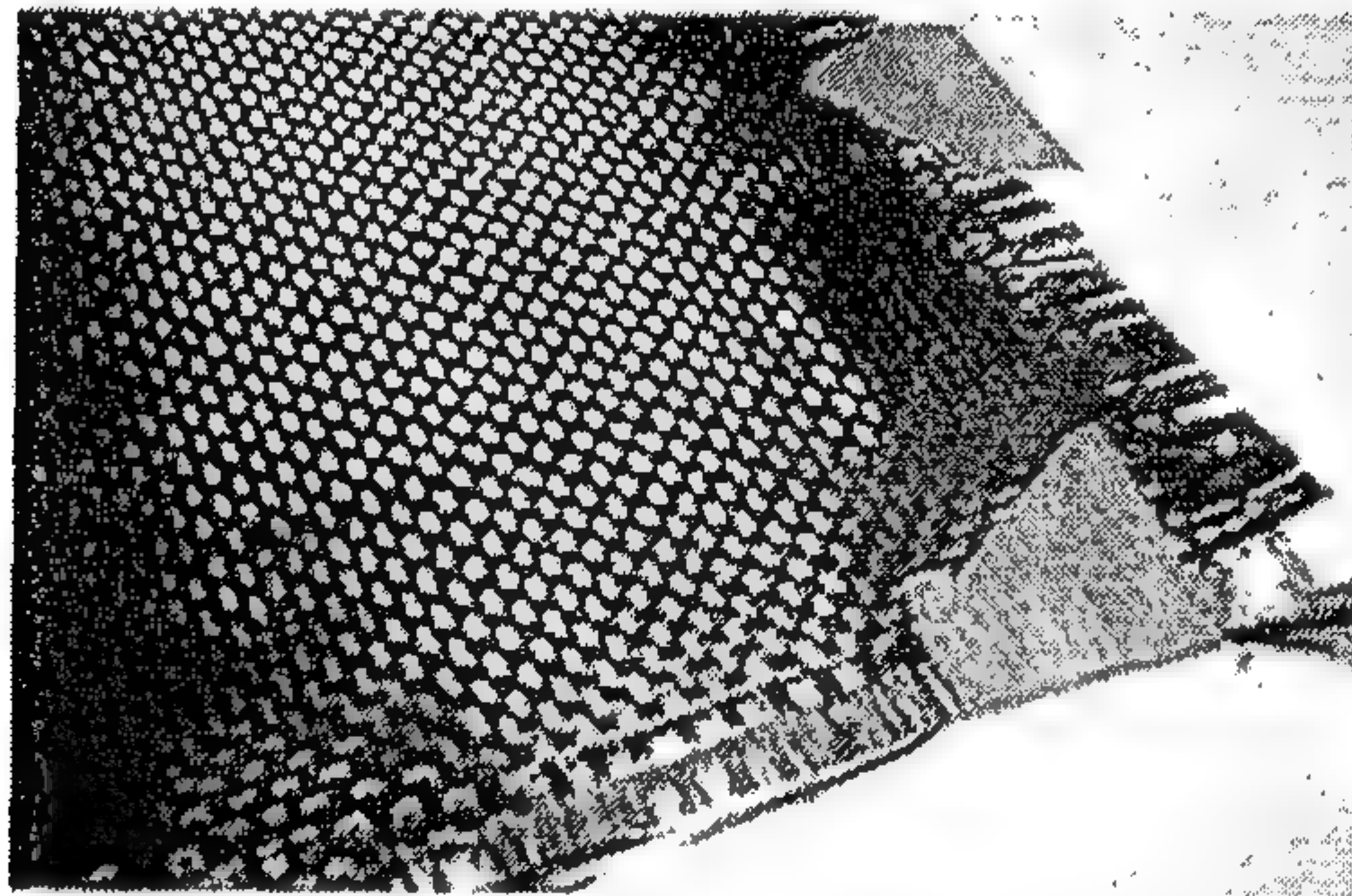
styrene butadiene copolymers



ويمتاز البوليمر الناتج بخواص تختلف عن خواص البولي ستيرين والبولي بيوتاديين .

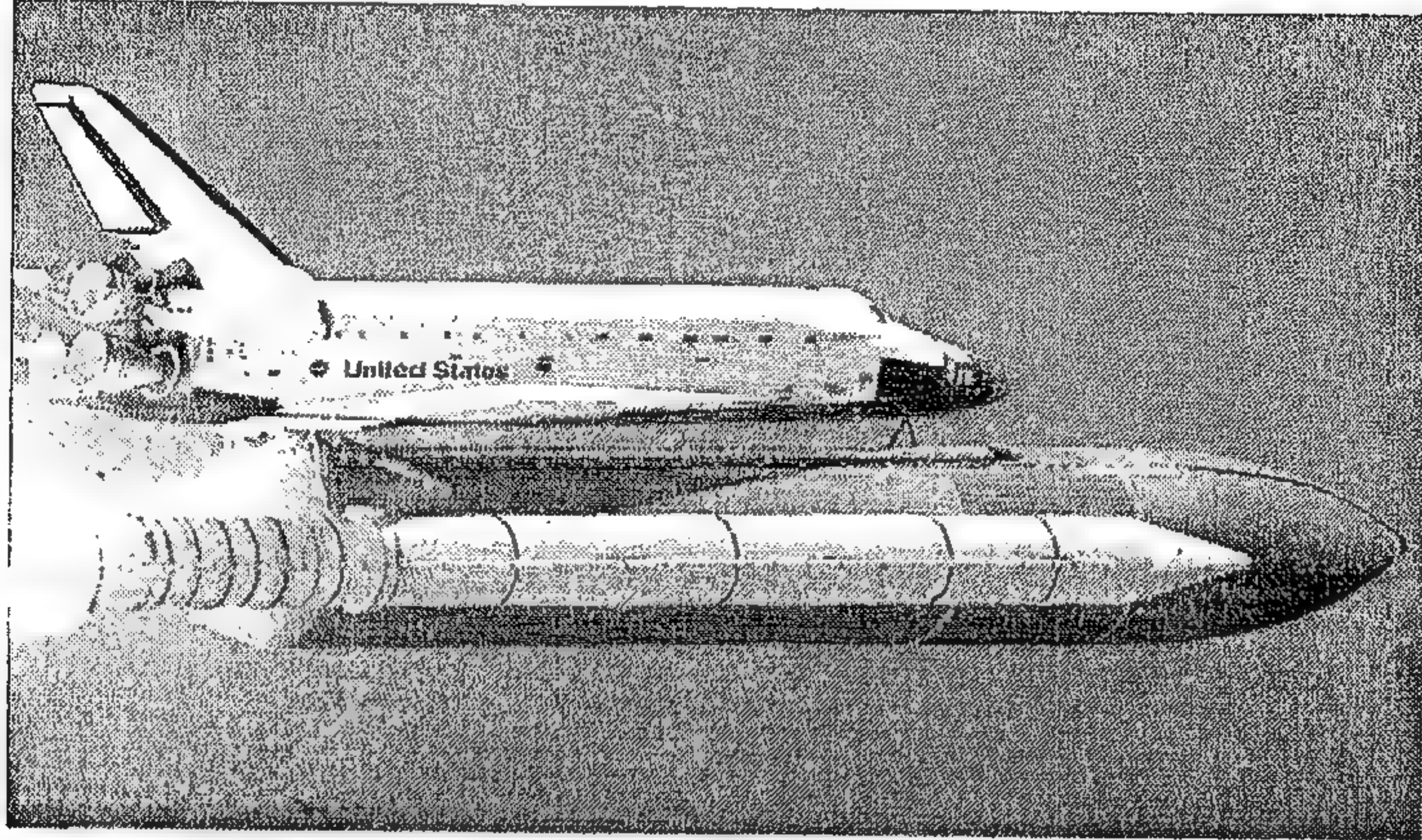
ج - البوليمرات المركبة Composite Polymers

يقصد بالبوليمرات المركبة المواد البوليمرية التي تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر، وهي تتضمن طورين أو أكثر، أى أنها غير متجانسة فى المدى المجهري على الأقل. وتتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بهدف تغيير بعض خواصه وإدخال صفات جديدة على البوليمر.



شكل (34) قطعة من القماش المصنوع من خيوط ألياف الكربون كعنصر مألوف فى البوليمرات المركبة.

وتستخدم البوليمرات التركيبية فى العديد من التطبيقات مثل الخرسانة المقواة، وفى صناعة العديد من المنتجات المقاومة للحرارة العالية، مثل الألياف الكربونية والمستخدمة كثيراً فى برامج وكالة ناسا للفضاء، والتي تستخدمها لحماية الغلاف الخارجى لمكوك الفضاء من الحرارة العالية الناتجة عن دخول المكوك إلى الغلاف الجوى للأرض، حيث يمكن لنسيج ألياف الكربون المقواة تحمل درجات حرارية عالية تصل إلى 1510 م⁵. ولصناعة هذه الألياف المقواة وهى مادة رمادية اللون خفيفة الوزن، تصنع من قماش رايون الجرافيت المشبع براتنج الفينول. وبعد التسوية عند درجة حرارة عالية فى الأوتوكلاف، تتعرض الصفائح للمعالجة الحرارية لتحويل الراتنج إلى كربون، وتشبع بكحول فيرفيورال فى غرفة مفرغة من الهواء، لأحداث نضج وتسوية ولتحويل الكحول إلى كربون. وحتى يمكن توفير الحماية تجاة الأكسدة فإن الطبقة الخارجية لألياف الكربون المقوى تحول إلى كربيد السليكون.



شكل (35) صورة لمكوك الفضاء الأمريكي.

- أهم الصفات المرغوب الحصول عليها في البولييمر المركب الناتج من البولييمر المتجانس:
- 1 - زيادة صلادة وجساءة البولييمر وقوة وثبات أبعاده مع زيادة مقاومة البولييمر للصدمات .
 - 2 - رفع درجة حرارة التشوه للبولييمر .
 - 3 - زيادة التضائل الميكانيكي للبولييمر .
 - 4 - تقليل نفاذية البولييمر للغازات والسوائل .
 - 5 - تغيير بعض الصفات الكهربائية للبولييمر وخفض تكلفته .

جدول رقم (9) تغيير بعض صفات البولي إيثيلين عند تقويته بالألياف الزجاجية.

النسبة المئوية الوزنية للألياف الزجاجية %				الخواص
30	20	10	صفر	
69,8	60,9	41,8	25,5	مقاومة الشد
84,7	67,2	44,2	20,7	مقاومة الالتواء
54,9	40,3	24,3	8,6	معامل الالتواء
130	129	116	71	درجة حرارة التشوه تحت قوة
1,7	2,8	4	18,1	مقاومة التصادم (طريقة التساقط بالكرات)

إن هذا لايعنى أن جميع المزايا السابقة يمكن إدخالها إلى بولييمر واحد بإضافة مكونات معينة إلا أنها تعتمد على طبيعة البولييمر ونوع المادة المضافة إلى البولييمر ، لأن إضافة

بعض المكونات إلى البوليمر تصاحبة بعض الصعوبات والمشاكل التصنيعية، وتغير بعض الصفات الفيزيائية للبوليمر وعلية، يجب أن توازن الصفات الناتجة مع التغيرات الغير مرغوبة والصعوبات المرافقة لعمليات التصنيع. وصفات البوليمر المركبة تحدد صفات المكونات المضافة إلى البوليمر مثل حالتها الفيزيائية وطبيعة دقائقها وطبيعة التداخل بين البوليمر والمواد المضافة. ويوجد أنواع من المواد المضافة منها مايلي:

1 - المواد المائلة: تكون عادة من مواد صلدة تضاف للبوليمر بغرض زيادة حجمة وصلادته.

جدول رقم (10)

بعض المواد المائلة المستخدمة مع بعض البوليمرات الهامة صناعياً لتكوين البوليمرات المركبة.

اسم البوليمر	المواد المائلة المستخدمة
بولي ستيرين	اسبستوس - كرات زجاجية دقيقة - ملح
كوبوليمر ستيرين - اكريلونيتريل	اسيتانيليد - انتراسين - كرات زجاجية
بولي ايثيلين	سليكا - كربون اسود - مسحوق الألومونيوم - كاولين
بولي بروبيلين	اسبستوس
بولي كلوريد الفينيل الملدن	كرات زجاجية - كربونات الكالسيوم - كاولين
راتنجات الأيبوكسي	كرات زجاجية - رمل
بولي يوريثان	كربون اسود - مسحوق الزجاج
مطاط بيوتيلي	كربون اسود
مطاط الأيثيلين - بروبيلين	

2 - الملدنات Plasticisers :

عبارة عن سوائل ذات درجة غليان مرتفعة. وتمتاز الملدنات بالثبات الحرارى الجيد. وعند اضافة الملدنات إلى البوليمرات تقل صلابتها، وتزداد مرونتها، وتنخفض درجة أنقالتها الزجاجية ودرجة أنصهارها.

3 - توجد بعض الإضافات على شكل ألياف أو أسلاك معدنية.

د- المخاليط البوليمرية: يتكون هذا الصنف من البوليمرات نتيجة مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجاً فيزيائياً، ويكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. وهذا النوع من البوليمرات مألوف في مجال الألياف الصناعية حيث تصنع الكثير من المنسوجات من مخاليط بوليمرية مختلفة، على سبيل المثال، مزيج من القطن والبولي إستر أو الصوف والأكريليك أو النايلون والقطن وغيرها، وكذلك البولي ستيرين القابل للتمدد الذي يعتبر مزيج من البولي ستيرين والبولي بيوتاديين.

سادساً: تصنيف البوليمرات وفقاً لنوع التفاعل الكيميائي المؤدى إلى تكوينها؛

يوجد طرق مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تحضير البوليمرات، فمن الممكن أن تصنف التفاعلات البوليمرية: على أساس النوعية الميكانيكية التي تتم بها التفاعلات. ومن الممكن أن يكون التصنيف على طبيعة الجزيئات البوليمرية المتكونة أو غير ذلك، ويتم التقسيم إلى نوعين:

أولاً: التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل؛

أ- البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف. ب- البوليمرات الناتجة من تفاعلات الأضافة.

ثانياً: التصنيف الحديث للبوليمرات المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية؛

Classification of Polymers Based on the Polymerization Reaction

أ- البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً. ب- البلمرة ذات النمو التدريجي.

أولاً: التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل؛ أ- بوليمرات التكثيف؛

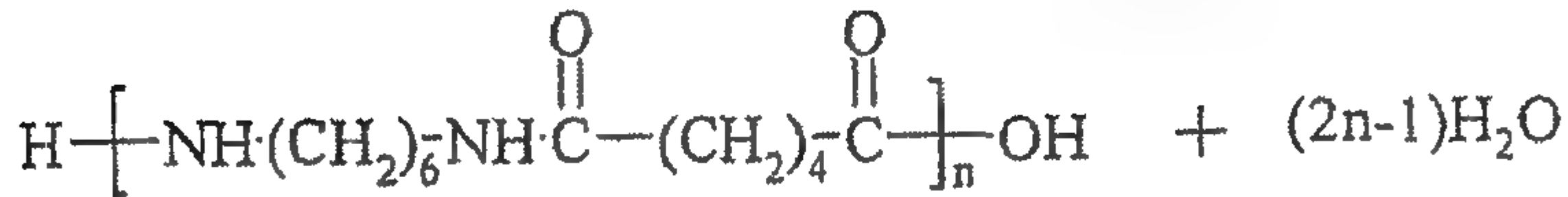
هذه البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها مختلفة عن صيغة المركب البسيط وهو المونومير الذي يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته مع بعضها. وتتكون هذه البوليمرات نتيجة لتفاعلات التكثيف المعروفة في التفاعلات العضوية مثل تفاعلات تكوين الأستر وتكوين الأميد وغيرها، والتي ينتج من تكوينها خروج جزيئات الماء أو

الأمونيا وغيرها. وخروج هذا المنتج الثانوى هو السبب وراء اختلاف صيغة الوحدة التركيبية للبوليمر عن صيغة المونومير، وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة فى البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين، كما فى المثال التالى:



هكسا ميثيلين داي أمين

حامض الاديبيك



نيلون 66 Nylon 66

فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج poly(hexamethylene adipamide) تكون كالتالى:



حيث أن $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)$ يمثل هكسا ميثيلين داي أمين :



بينما يمثل الرمز $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$



ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثانى هو:

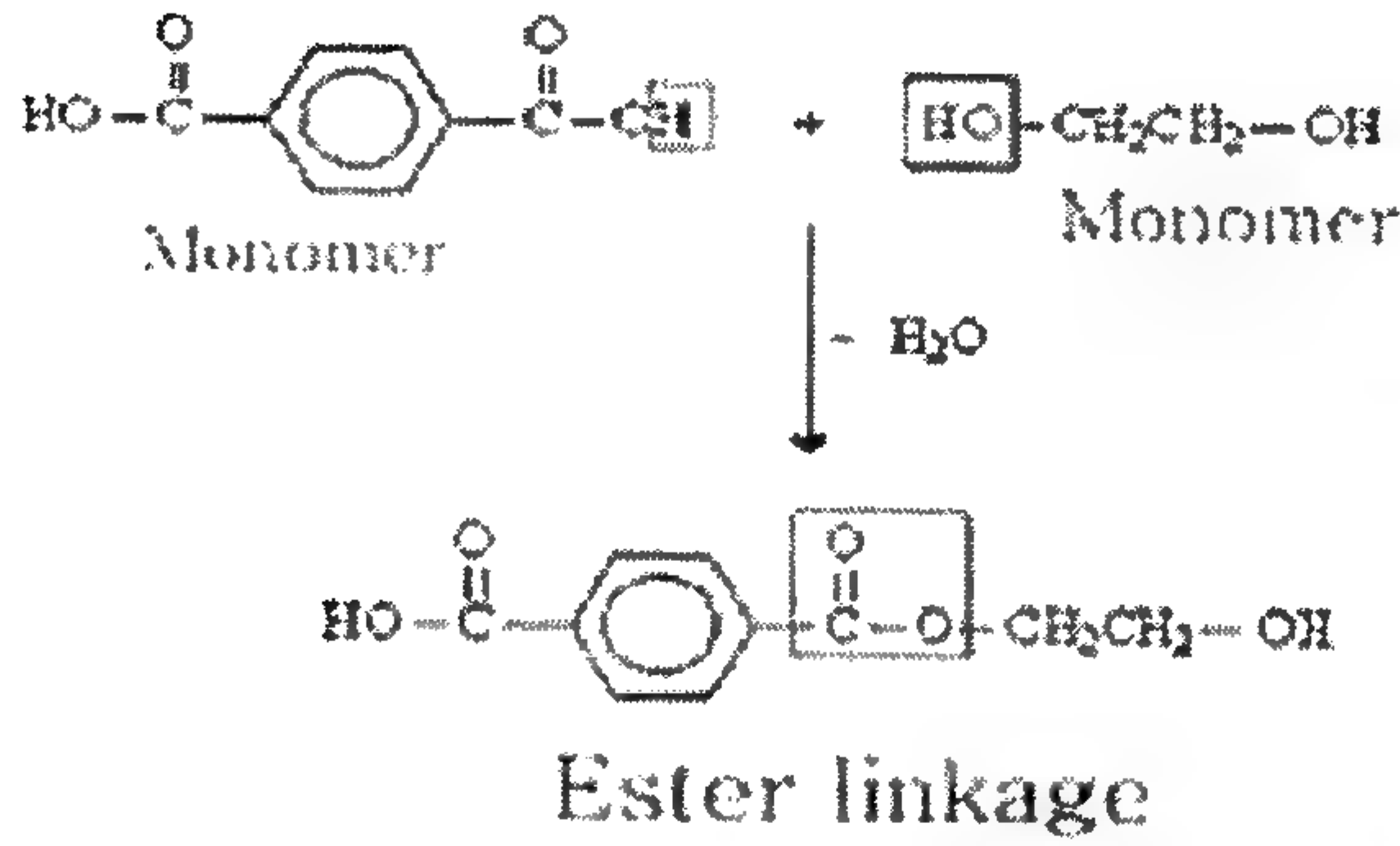


ويلاحظ ان صيغة البوليمر تحتوى على عدد من الذرات اقل من ذرات المونومير

المتحدة، ويرجع السبب فى ذلك إلى فقد جزيء من الماء عند اتحاد جزيء من حامض

الاديبيك مع جزيء من هكسا ميثيلين دتي أمين كما هو واضح من المعادلة السابقة.

مثال آخر على البلمرة بالتكثيف: يتم ربط المونوميرات بإزالة الماء من مجموعات الهيدروكسيل، وكذلك بربط المونوميرات برابطة الأثير أو الأستر



ب - البوليمرات الناتجة من تفاعلات الأضافة Addition polymers

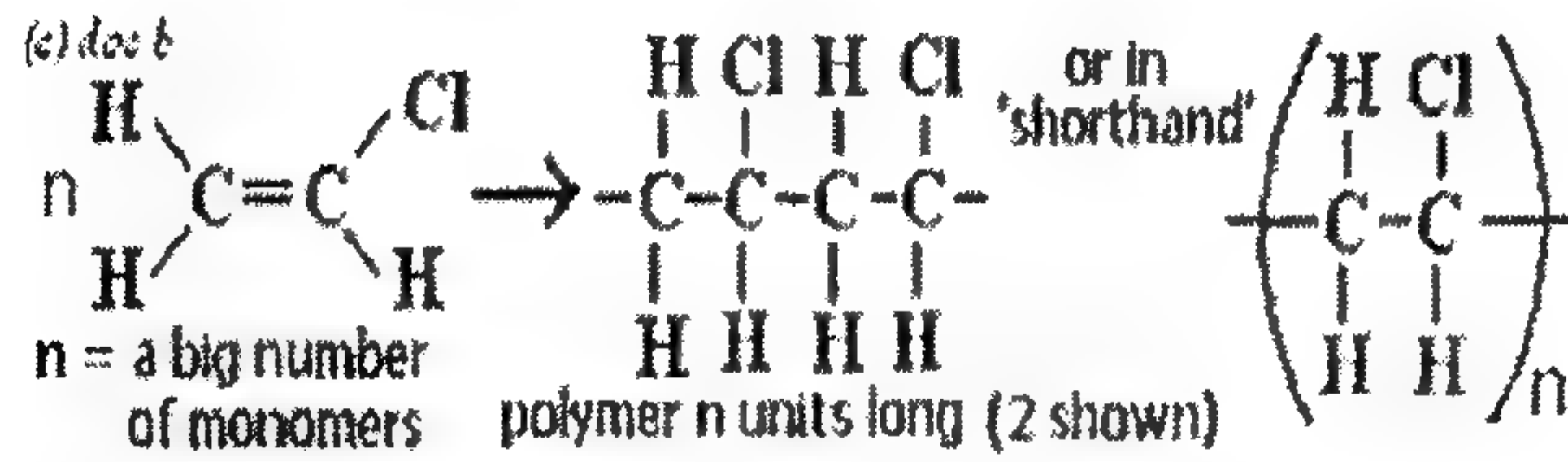
هذه البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها متشابهة تماماً مع صيغة جزيء المركب البسيط (المونومير) الذي يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته. وتتكون هذه البوليمرات نتيجة تفاعلات الاضافة لمركبات الأوليفينات الهيدروكربونية غير المشبعة، ولذلك لا ينتج من تكوينها خروج أى مواد ثانوية مثل ما يحدث عند تكوين بوليمرات التكثيف، ومثال ذلك، البولي ستيرين الذي ينتج من بلمرة الأسستيرين كما هو موضح كالتالى:



الصيغة الجزيئية هي [C₈H₈]

الصيغة الجزيئية هي [C₈H₈]_n

وتتضمن البلمرة التكثيفية ربط المونوميرات الخاصة بالمركبات الغير مشبعة.



ثانياً التصنيف الحديث للبوليمرات المبني على ميكانيكية نمو السلسلة؛

Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بعين الاعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئي للبوليمر الذي تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات. إن طبيعة البوليمر الناتج تعتمد كلياً على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التي تم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية، ولذا فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة.

البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً: تمتاز البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً بأن Active center العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء وفيها يتكون المركز الفعال الأول القابل للنمو والاتحاد بمونومير ثانى وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشطاً بحيث ينمو بسرعة هائلة جداً بمجرد تكوينه مؤدياً إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية في الوزن الجزيئي. وتتميز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم من خلال ثلاثة خطوات أساسية هي:

1. البدء initiation.
2. التكاثر propagation.
3. الإنهاء Termination.

وتكون هذه الخطوات مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية، كما أن سرعة خطوة التكاثر تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى، وهو الأمر الذي يؤدي إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة خلال وقت قصير.

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة الجذور الحرة:

Mechanism of Free Radical Polymerization of Vinyl Monomers

وحيث $(CH_2=CH)$ حتى يمكن توضيح ميكانيكية البلمرة نأخذ مونومير صيغة الجزيئية قد تكون مجموعات مختلفة. وتبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة في وجود بعض المواد البادئة للتفاعل تسمى البادئات وتكون مصدراً لتوليد الجذور الحرة داخل وعاء التفاعل. وتتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يلي:

1 - مرحلة البدء: وتتضمن تفكك البادئ مكوناً جذور حرة ثم إضافة هذه الجذور

الحرة إلى جزيئات المونومير مكونة مراكز فعالة (جذور حرة جديدة).



جذر حر

(جذر حر جديد)

مركز فعال (Active center)

2 - مرحلة التكاثر: تتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك بإضافة إلى الرابطة

المزدوجة لمونوميرات أخرى كما هو موضح في المخطط التالي:



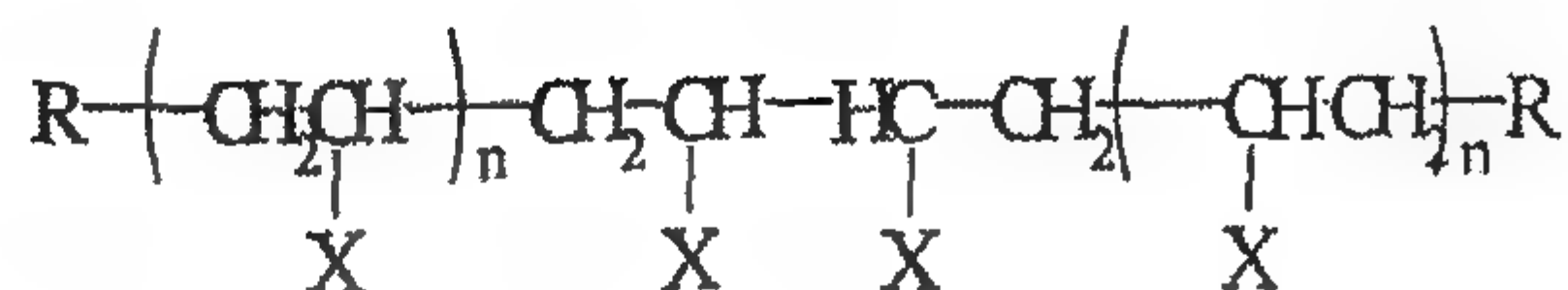
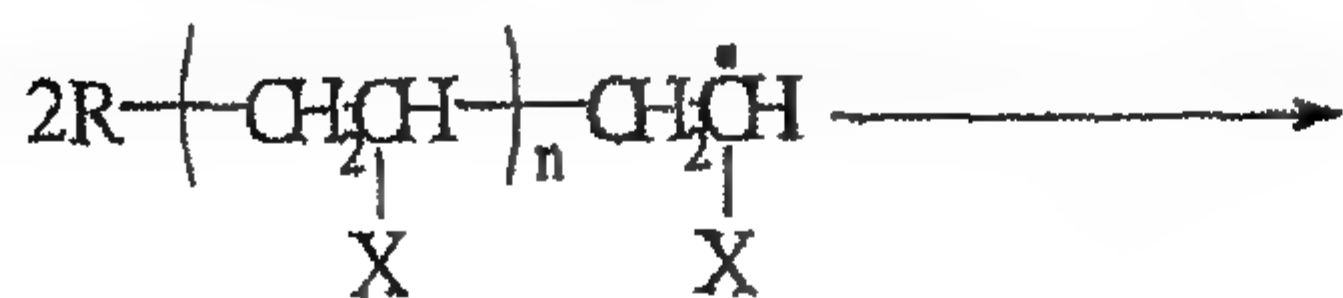
السلسلة البوليمرية النامية

3 - مرحلة الانتهاء: تتضمن هذه المرحلة أختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية

وانتهائها. Termination Step وتتم عملية الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة

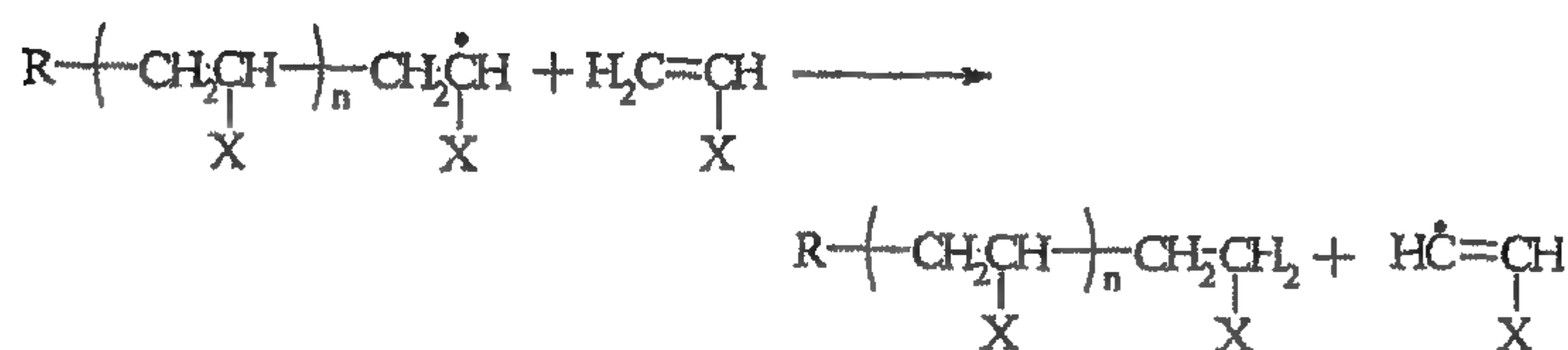
تسمى تفاعلات الانتهاء. أهم تفاعلات الانتهاء مايلي: أ- تفاعلات الانتهاء بواسطة

ازدواج الجذور الحرة:

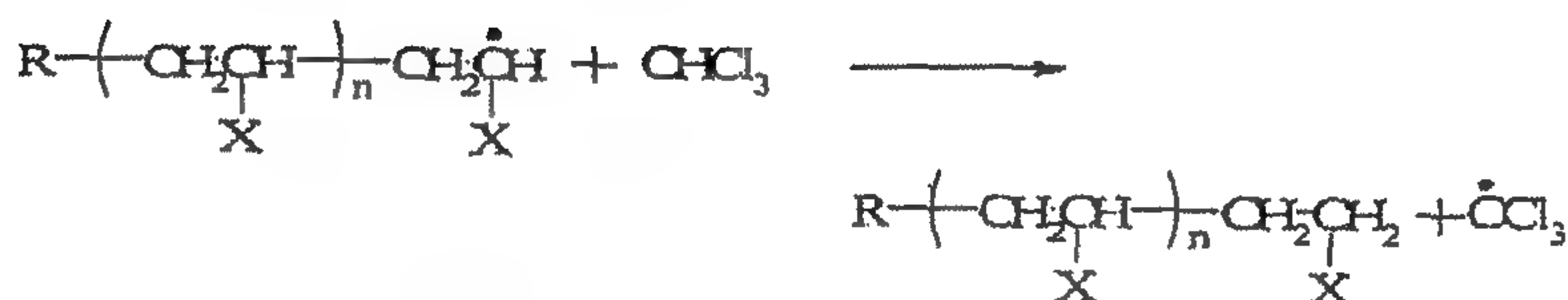


ب- تفاعلات الانتهاء نتيجة انتقال السلسلة النامية: قد يتم انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب أو إلى السلسلة البوليمرية ذاتها كما هو موضح في التفاعلات الآتية:

1 - انتقال السلسلة النامية إلى المونومير:

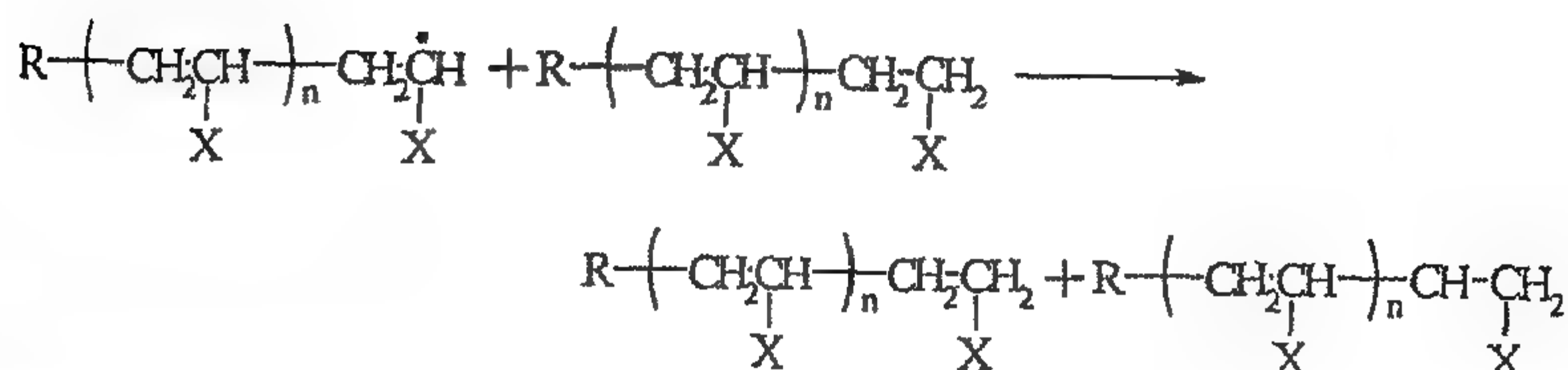


2 - انتقال السلسلة إلى المذيب:



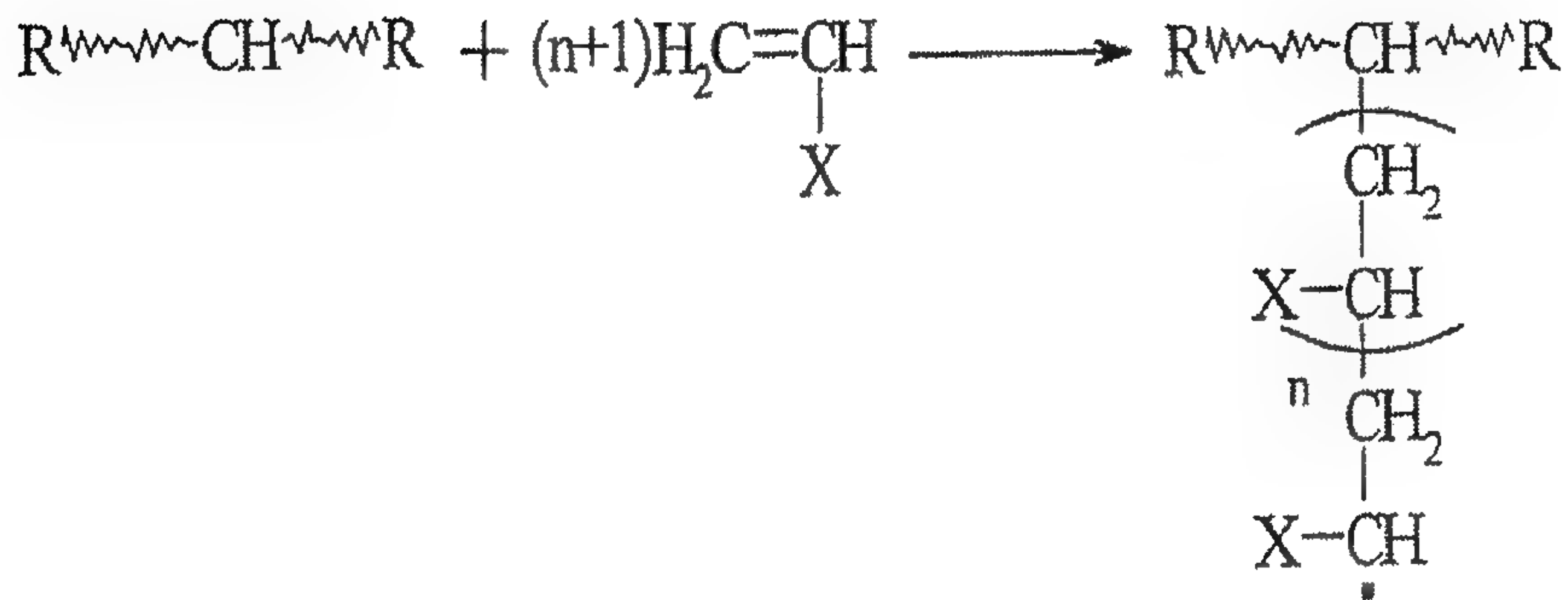
3 - انتقال السلسلة البوليمرية إلى البادئ: يمكن أن تتحد السلسلة البوليمرية مع الجذر الحر للبادئ ويسمى هذا النوع من الانتهاء بالانتهاء الأولي للجذر الحر. وتزيد سرعة تفاعل الانتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ وخفض درجة حرارة البوليمر.

4 - انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات بوليمرية منتهية:

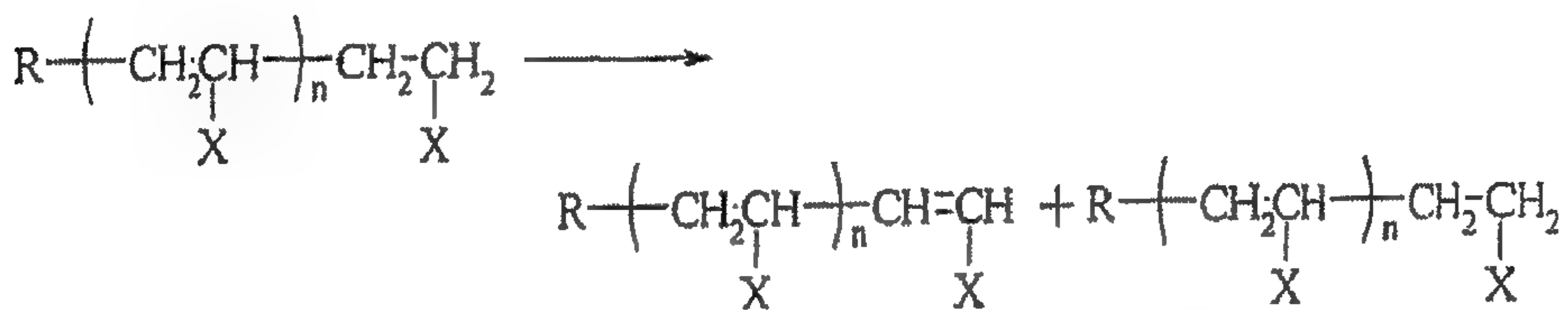




5 - انتقال السلسلة إلى نفسها: يحدث ذلك أحيانا في البولى ايثيلين . ويلاحظ أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو بإضافة مزيد من المونوميرات مكوناً بذلك جزيئة بوليمرية غير متفرعة .



ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الأضمحلال: تشترك هنا سلسلتان ناميتان فى هذه التفاعلات حيث تتحول أحدهما إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة ، والأخرى تتحول إلى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو كما هو موضح بالمعادلة التالية:



د- تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى السلاسل النامية: هناك أنواع مختلفة من هذه العوامل التى تستطيع ان توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها ، وذلك بتفاعلها مع المراكز النامية الفعالة ، وتسمى هذه العوامل بالعوامل المانعة . ويوجد مواد اخرى تسمى العوامل المؤخرة لتفاعلات النمو أو المعوقات ، والأختلاف بين هذين النوعين هو فى مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو ، فالنوع الأول يمكنه أن يتفاعل مع السلاسل النامية ويوقف تفاعلات التكاثر ايقافاً تاماً .

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات الموجبة (الكاتيونية):

تتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل اساسية موضحة كالتالى:

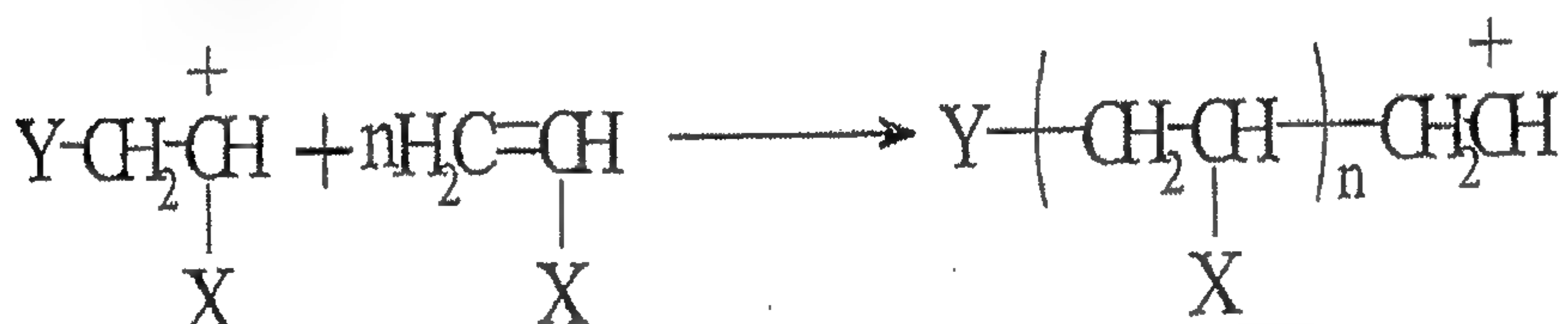
1 - مرحلة البدء: تتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادىء بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة آيون موجب (كاثيون) ، ولذلك يكون البادىء عادة حامض

بونستيد أو حامض لويس مع الماء، ولو فرضنا أن البادئ هو أيون الهيدروجين الآتي من حامض بروتوني مثل حامض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك فإن مرحلة البدء تكون كالتالي:

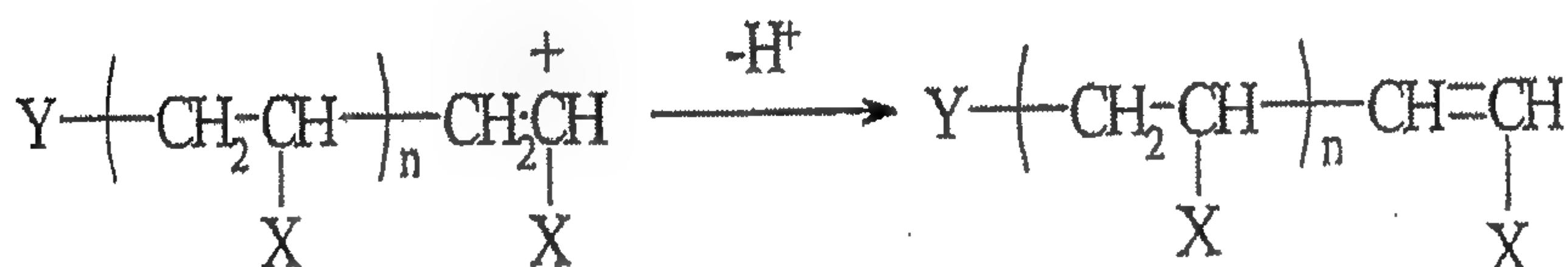


مركز فعال Active center

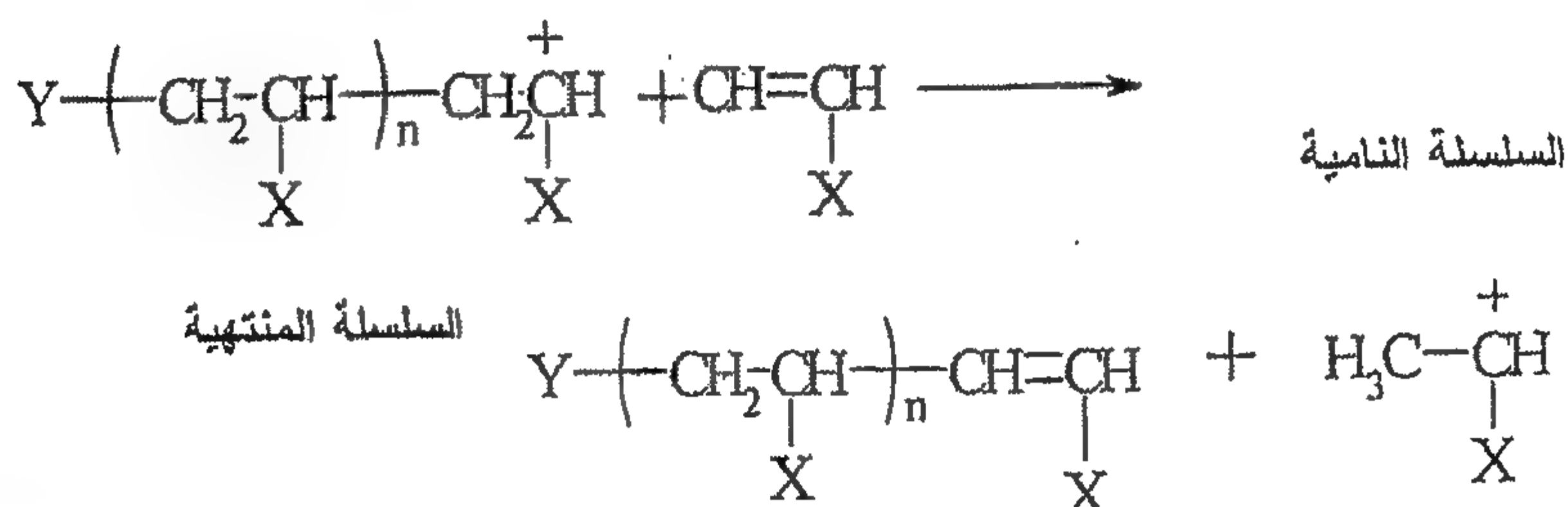
2 - مرحلة الانتشار: تتلخص هذه المرحلة في إضافة المزيد من المونومير إلى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جداً، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



3 - مرحلة الانتهاء: تحدث بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة:



وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير كما هو موضح بالمعادلة الآتية:



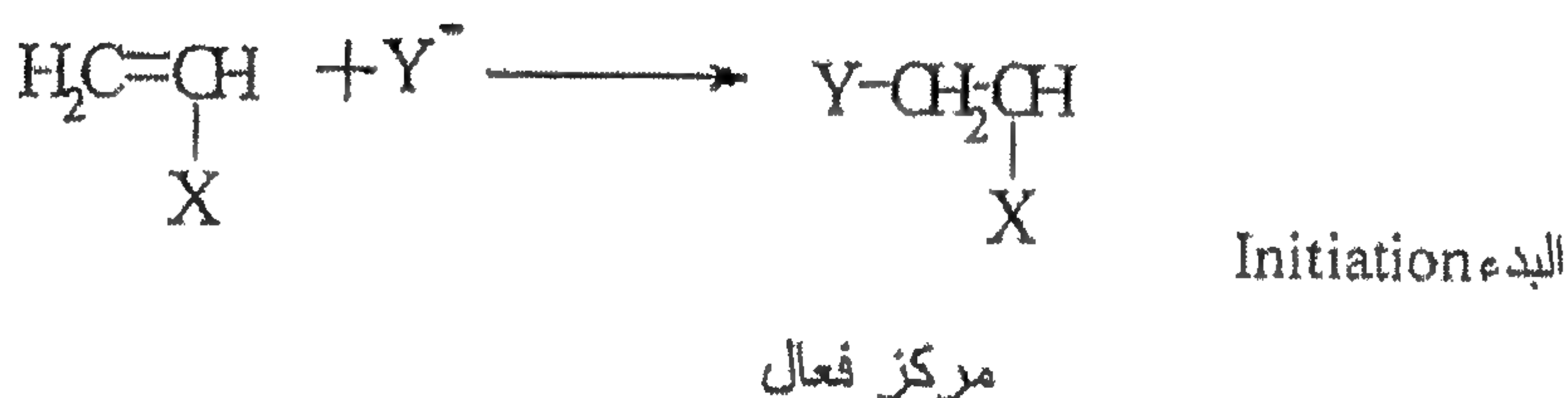
وتنتهي هذه السلسلة عند إضافة أيون سالب قابل للاتحاد بالأيون الموجب.

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة:

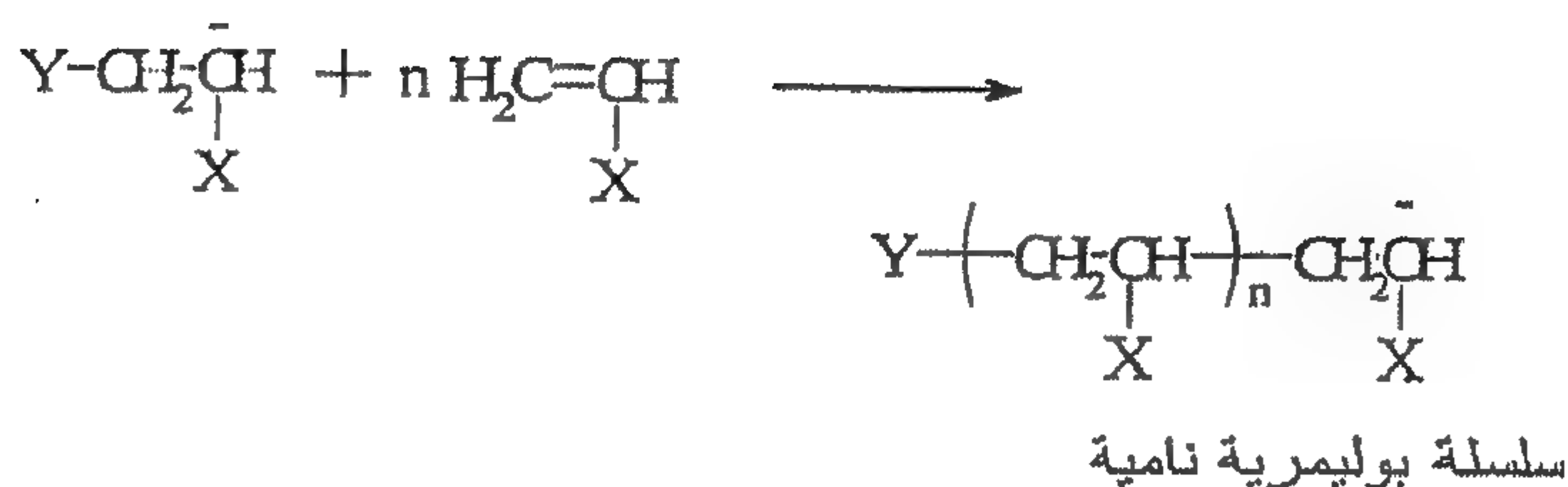
Anionic Polymerization of Vinyl Monomers

مونوميرات الفينيل التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونوميرات التي تحتوي على مجموعة ساحبة للألكترونات. وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاثة مراحل هي كالتالي:

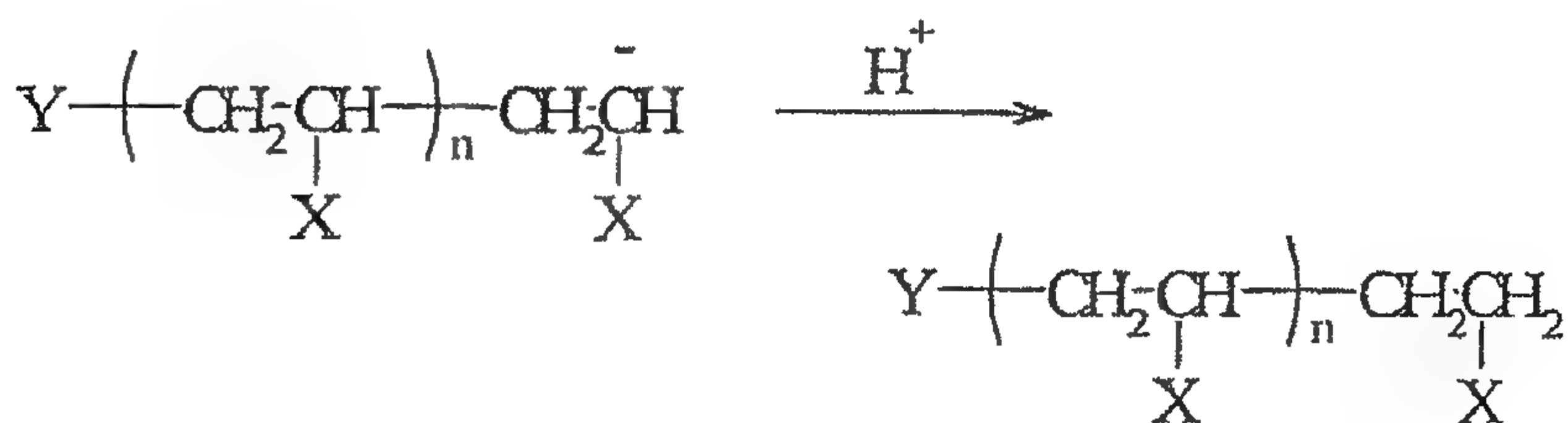
1 - مرحلة البدء: تكون بإضافة البادئ إلى جزيئات المونومير وتكوين مراكز فعالة سالبة الشحنة (أنيونية)، يكون البادئ من نوع قواعد لويس، أي لها مزدوج الكتروني غير مشترك في تكوين رابطة، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل أيون الهيدروكسيل، كما في المعادلات الآتية:



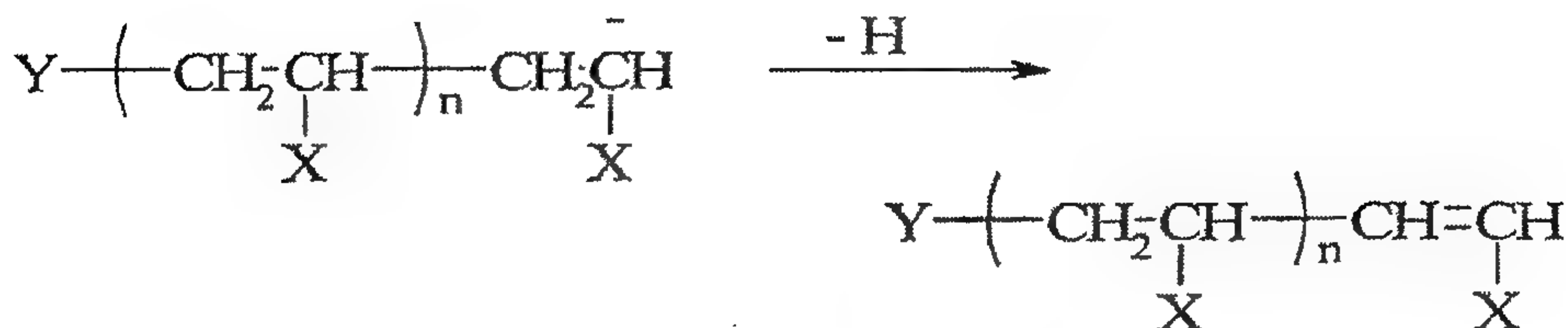
2 - مرحلة الانتشار:



3 - مرحلة الانتشار: تتم مرحلة الانتهاء في هذا النوع من البلمرة إما بانتقال بروتون من وسط التفاعل إلى السلسلة البوليمرية النامية:



أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية.



ميكانيكية البلمرة البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغياً؛

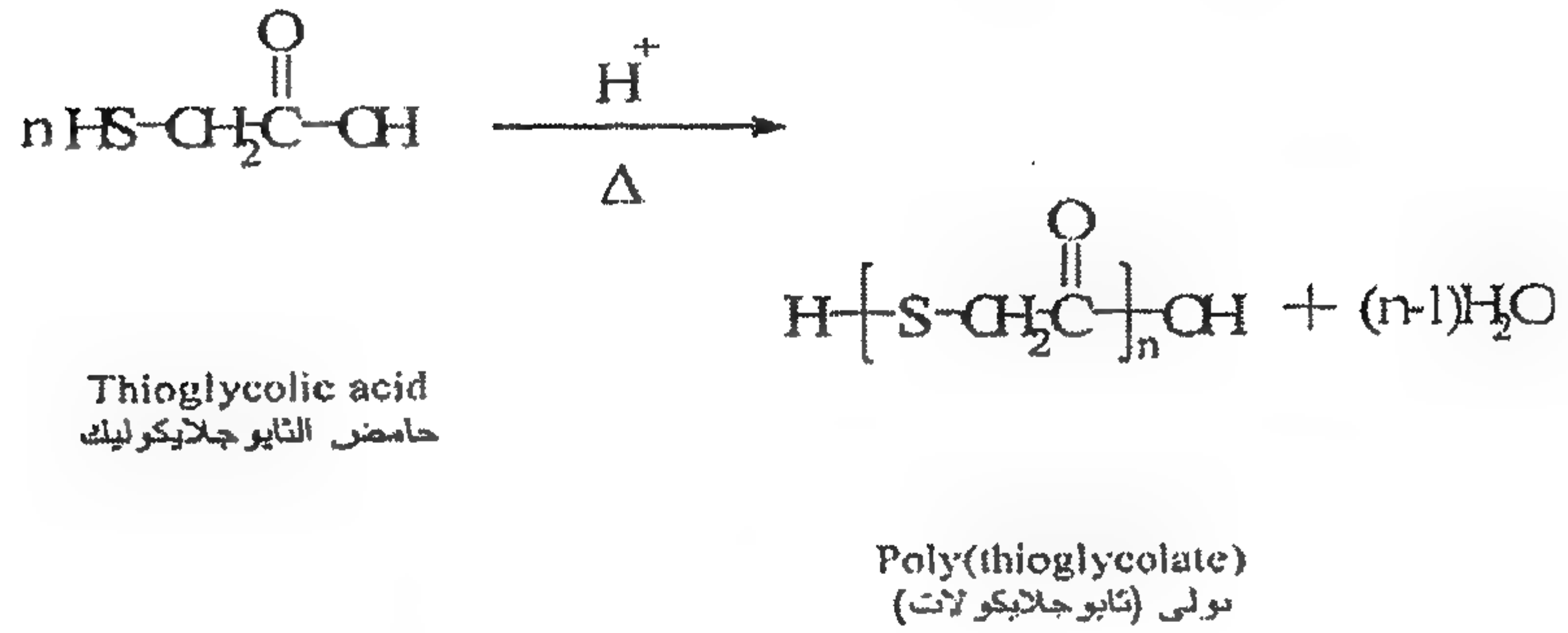
Coordination Polymerization or Sterioregular Polymerization

في الحقيقة إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما إذا كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحرة، ولكن المعروف هو أن البلمرة تتم على سطح العامل المساعد الذي يكون عادة من النوع غير المتجانس، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية، ويسمى هذا النوع من الميكانيكية الميكانيكية

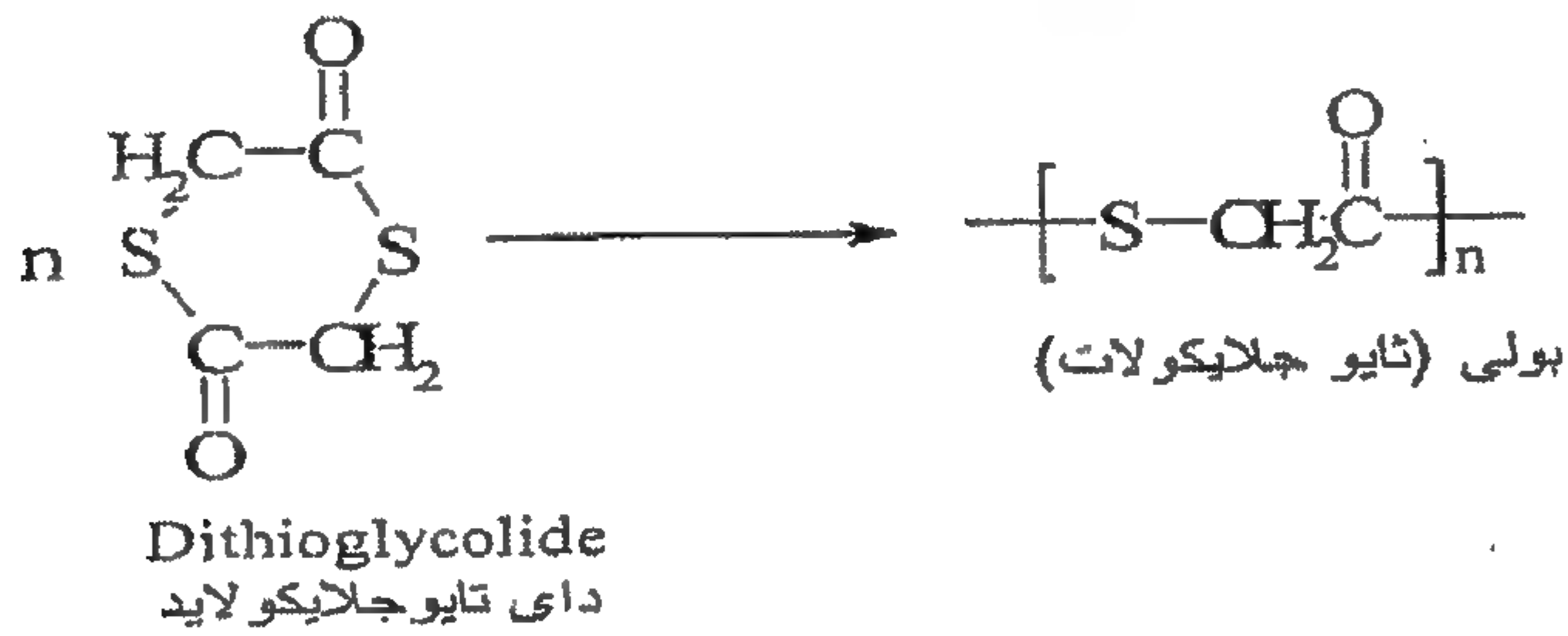
بالميكانيكية المنسجمة. ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجموعات الكيميائية حول السلسلة البوليمرية، بالإضافة إلى أن البلمرة التناسقية هذه تتم في درجات حرارة منخفضة.

ب- البوليمرات ذات النمو الخطي (بلمرة النمو التدريجي): لا يوجد مركز فعال في هذا النوع من البلمرة (بلمرة النمو الخطي) كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل، بل إن كل جزيئة مونوميرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها، فتربط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (المير الثنائي). وقد يرتبط المير الثنائي مع مونومير ثالث لتكوين جزيئة ثلاثية (المير الثلاثي). وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبياً، ولكنها تمتاز بأن سرعة تفاعل مونومير مع مونومير آخر، تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومير مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة (الوظيفية) مما يؤدي لتكوين عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة في أطوالها، وبمعنى آخر، أن السلاسل البوليمرية الطويلة لا تتكون إلا في المراحل الأخيرة من التفاعل. وهناك عدد كبير من البوليمرات التي يمكن أن تحضر باستخدام كلتا

طريقتى البلمرة، أى طريقة البلمرة الخطية، أو طريقة النمو المتسلسل. على سبيل المثال، يمكن تحضير بولى ثايو جليكولات حسب ميكانيكية البلمرة الخطية بإستعمال حامض الثايو جلايكوليك كمونومير مثل المعادلة:

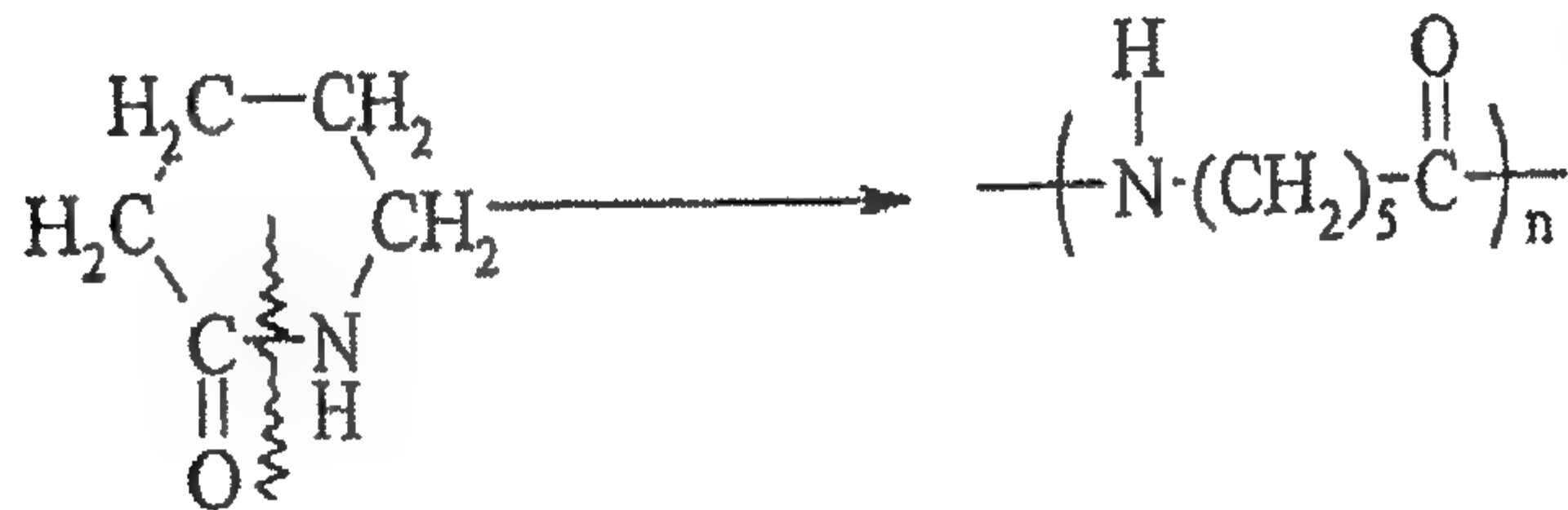


كما يحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل وذلك ببلمرة المونومير ثنائى ثايو جليكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما هو موضح كالتالى:

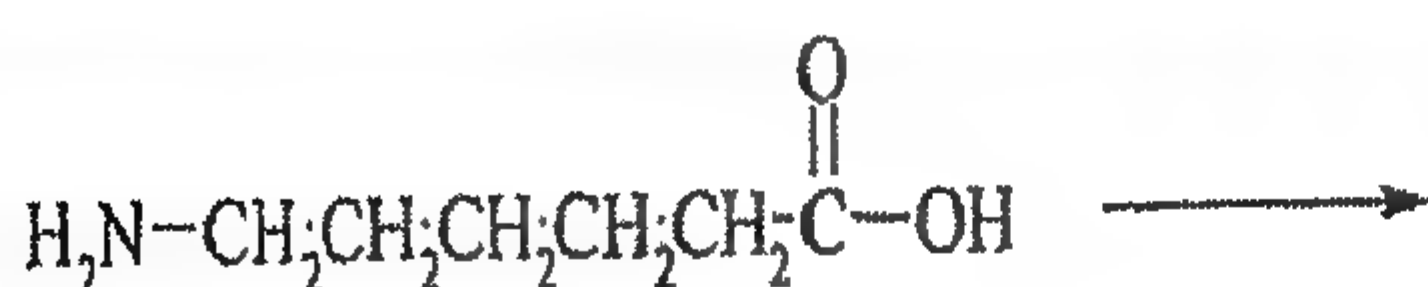


ويعد النايلون-6 من البوليمرات المشهورة ويمكن تحضيره من الكابرولاكتام الذى يسمى علمياً (2-oxohexamethylene amine)

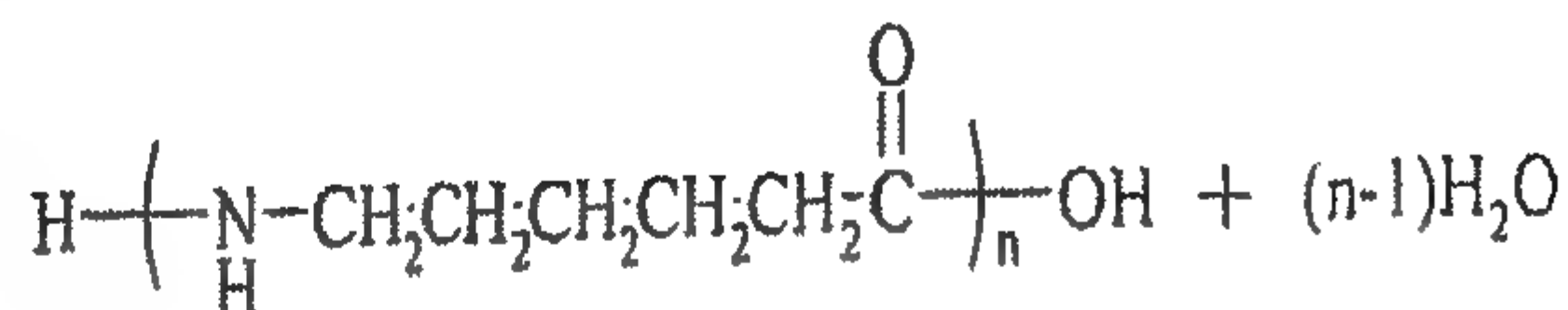
أو يحضر من (د-امينو حامض الكبرويك) كما هو مبين من التفاعلات الآتية:



نايلون 6- (Nylon-6)



δ-aminocaproic acid



نايلون 6- (Nylon - 6)

خصائص الجزيئات الكبيرة Properties of Macromolecules :

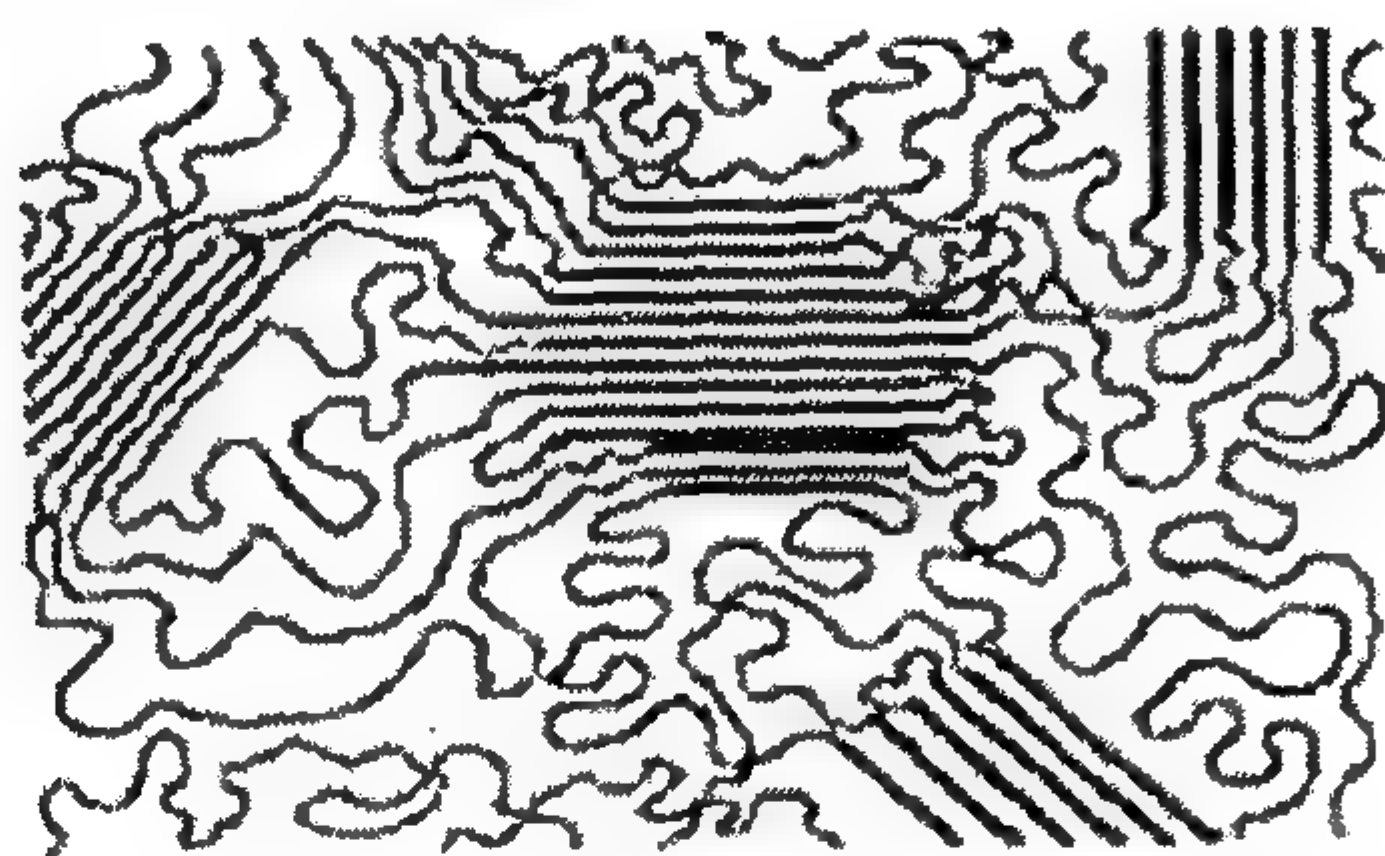
يلاحظ عند مقارنة خواص البولي إيثيلين بنوعية العالي الكثافة والمنخفض الكثافة مع البوليمرات الطبيعية مثل المطاط والسلولوز وجود اختلافات بينها، وبالطبع وجود اختلافات بينها في المونوميرات.

- البولي إيثيلين عالي الكثافة: مادة صلبة جاسئة شفافة تقريباً تتلين عند تسخينها لدرجة حرارة أعلى من 100م⁵ ويمكن تشكيلها في العديد من الأشكال وليس من السهل شدها وتشويهها كما هو الحال مع البولي إيثيلين منخفض الكثافة، وهي لا تذوب في الماء كما لا تذوب في معظم المذيبات العضوية (يحدث لها انتفاخ فقط عند الغمر فيها لمدة طويلة)، كما تعتبر من المواد العازلة الممتازة للكهرباء.

- البولي إيثيلين منخفض الكثافة: مادة صلبة لينة شفافة تتشوة كثيراً عند تعرضها لدرجة حرارة أعلى من 70م⁵ ويمكن شد الفيلم المصنوع منها بسهولة تامة ويستخدم في لف المنتجات، والبوليمر لا يذوب في الماء، ولكنه يتلين وينتفخ عند تعرضه للمذيبات. والحقيقة أن كلا نوعي البولي إيثيلين يصبحان قصيفان عند درجات الحرارة الشديدة الانخفاض (أقل من 80-م⁵). ويغلي غاز الأيثيلين وهو المونومير لهذين البوليمرين عند درجة حرارة (104-م⁵).

- المطاط الطبيعي (اللاتكس): مادة معتمدة لينة سهلة التشوة وتصبح لزجة عند التسخين لدرجة حرارة أعلى من 60م⁵ وتصبح قصيفة عند التبريد لدرجة حرارة أقل من 50-م⁵ وتنتفخ المادة لضعف حجمها في المذيبات الغير قطبية مثل الطولوين ثم تذوب في النهاية، ولكنها غير منفذة للماء.

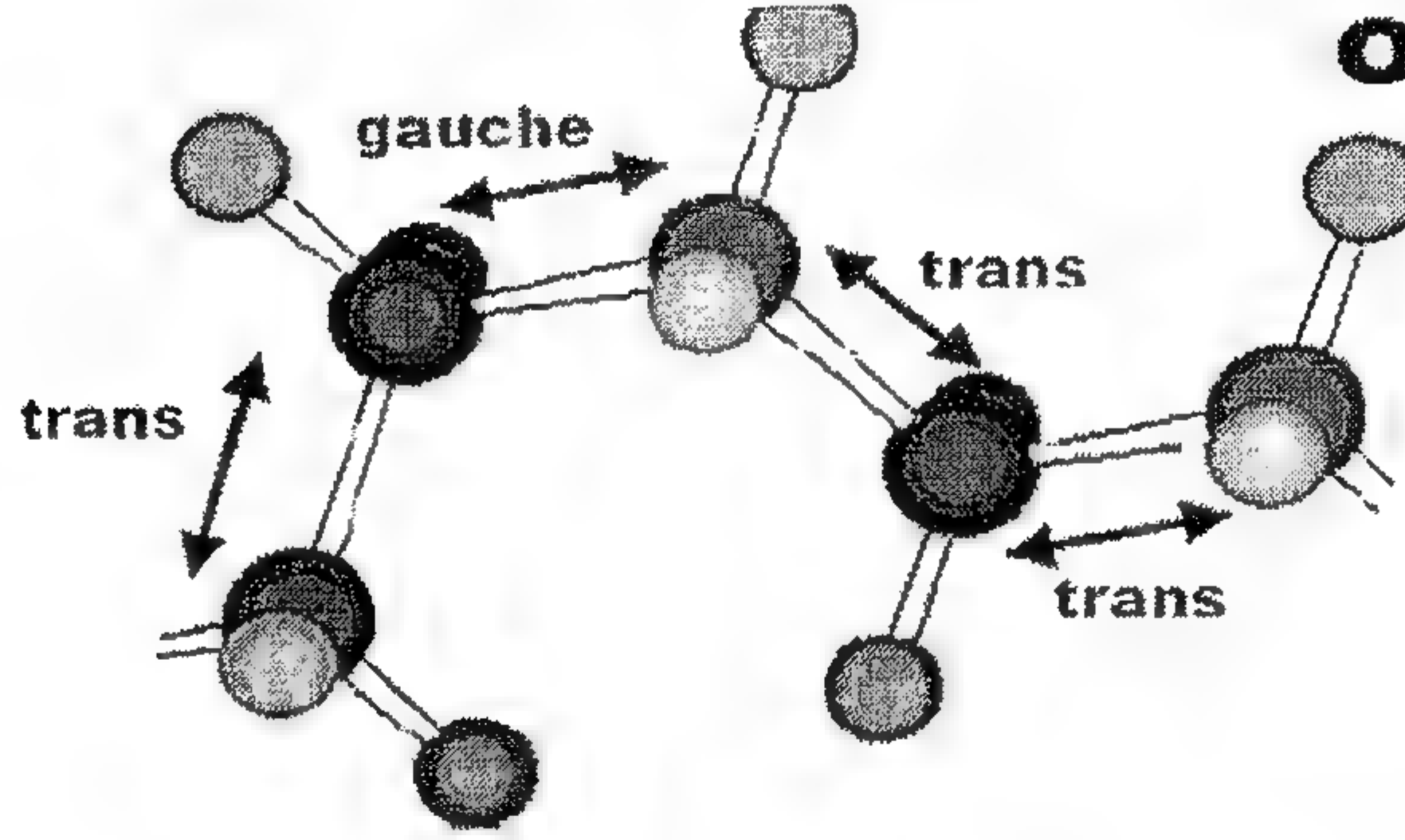
• السليولوز النقي: يوجد في صورة القطن وهو الياف لينة مرنة لا تتغير مع التغيرات الحادثة في درجات الحرارة (والتي تتراوح ما بين 70- إلى 80م⁵) ويمكن للقطن أن يمتص الماء بسهولة، ولكنه لا يتأثر بالغمر في الطولوين أو معظم المذيبات العضوية الأخرى. ويمكن لألياف السليولوز أن تلتوى وتنحني ولكن لا يمكن شدها كثيراً قبل قطعها.



شكل رقم (36) المناطق البلورية والعشوائية في البوليمرات.

وحتى يمكن فهم الفروق السابقة يجب دراسة تركيب طبيعة تجمعات الجزيئات الكبيرة، أو الشكل الخارجى (المورفولوجى) لكل مادة. ونظراً لأن جزيئات البوليمر كبيرة للغاية لذا فهي تتراص مع بعضها بشكل عام في شكل نمط غير متماثل، مع وجود مناطق مرتبة أو ذات شكل بلورى مختلطة مع مناطق غير مرتبة أو مايسمى مناطق عشوائية. وفي بعض الأحيان نجد أن كل المادة الصلبة عشوائية التركيب تتكون وبشكل كامل من سلاسل ملتفة ومعقدة ومتشابكة. وتحدث البلورية عندما يتم توجيه سلاسل البوليمر الخطية إلى تركيب متجانس ثلاثى الأبعاد. ويلاحظ أن زيادة البلورية في التركيب يصاحبه زيادة في الجساءة وفي مقاومة الشد وزيادة الأعتام (نتيجة تشتت الضوء). أما البوليمرات العشوائية فهي أقل صلادة وأضعف ويمكن أن تنشوة بسهولة. ويوجد ثلاثة عوامل تؤثر في درجة البلورية وهى: طول السلسلة الجزيئية- درجة التفرع- الترابط البين جزيئى. ويمكن ملاحظة أهمية العاملين الأولين بوجود فروق بين البولى إيثيلين منخفض الكثافة والعالى الكثافة. وكما لاحظنا سابقاً فإن البولى إيثيلين عالى الكثافة يتكون من سلاسل

هيدروكربونية غير متفرعة طويلة جداً، وهي تتجمع وتتراص مع بعضها بسهولة في مناطق بلورية تسود وتغلب على المناطق العشوائية، وبالتالي فإن المادة الناتجة على الرغم من قوتها وجسائتها تظل محتفظة بدرجة من المرونة.



Polyethylene

شكل (37) طي السلاسل في البولي إيثيلين.

وعلى العكس من ذلك فإن البولي إيثيلين منخفض الكثافة يتكون من سلاسل صغيرة عالية التفرع لا تتلائم كثيراً مع التركيب البلوري، ولذلك تكون هذه المادة لينة وضعيفة وأقل كثافة وسهلة التشوه عما هو الحال عليه في البولي إيثيلين عالي الكثافة. وكقاعدة عامة فإن الخصائص الميكانيكية مثل مقاومة الشد أو المطولية (قابلية السحب) والصلادة تزداد مع الزيادة في طول السلسلة.

Amorphous Polymer

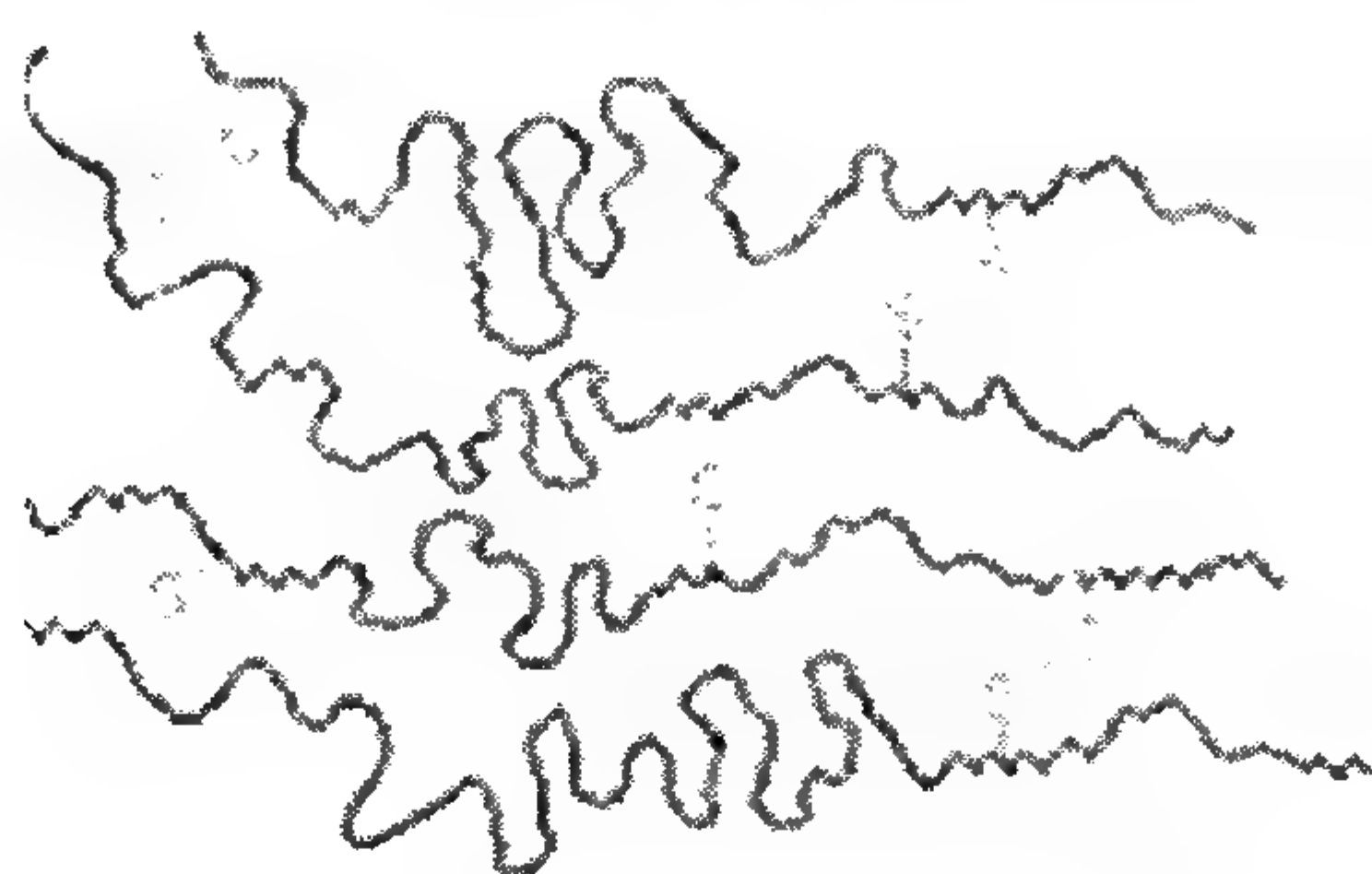


Semi-crystalline Polymer



شكل رقم (38) البوليمرات العشوائية والشبة بلورية.

أما أهمية العامل الثالث فهي واضحة في حالة طبيعة السليولوز حيث أن سلاسل السليولوز الطبيعي ثابتة وذات تركيب يماثل القضبان وتصطف هذه الجزيئات واحدة بجوار الأخرى في صورة ألياف تصبح ثابتة، عن طريق الترابط الهيدروجيني داخل السلاسل بين مجموعات الهيدروكسيل الثلاث على كل وحدة مونومير، وتبعاً لذلك فإن البلورية تصبح عالية ولا تتحرك جزيئات السليولوز أو تنزلق على بعضها، كما أن التركيز العالي لمجموعات الهيدروكسيل يعتبر المسئول عن خاصية سهولة أمتصاص الماء والذي يتميز به القطن. أما المطاط الطبيعي فهو بوليمر كامل العشوائية. ولسوء الحظ فإن الخصائص المفيدة للمطاط الخام تكون محدودة نظراً لاعتمادها على درجة الحرارة، ولكن يمكن مع ذلك تحويل هذه الخصائص بالتغيير الكيميائي. وتوفر الروابط المزدوجة في الوضع *cis* - في سلسلة الهيدروكربون قطع مسطحة تجعل السلسلة جاسئة ولكنها لا تجعل السلسلة مستقيمة. وفي حالة الأزالة الكاملة لهذه القطع الصلدة بعملية الهدرجة (باستخدام الهيدروجين و البلاتين كعامل مساعد)، فإن السلاسل تفقد كل الضغط والتقييد، وبالتالي فإن المنتج يشبه البارافين منخفض درجة الغليان وهو شبة صلب قليل القيمة. ولكن إذا وجدت جزيئات سلاسل المطاط بشكل قليل الترابط المتشابك بذرات الكبريت (في عملية الفلكنة التي أكتشفها تشارلز جوودبير عام 1839م) سوف نحصل على خصائص مرونة ومطاطية ممتازة في المنتج وتعطى نسبة 2 - 3 % ترابط متشابك خصائص ليونة مفيدة للمطاط ولا تعاني من الألتصاق واللزوجة أو القصافة عند التسخين أو التبريد. أما عند حدوث التشابك العرضي بنسبة 25 - 35 % فإننا نحصل على مطاط جاسيء وصلب. ويوضح الشكل التالي مقطع لترابط متشابك لمطاط عشوائي. ويلاحظ أن السلاسل الأكثر ترتيباً والأكثر إحكاماً في الشكل المشدود تكون غير ثابتة وتعود لشكلها الأصلي الملتف عند الأسترخاء وإزالة الشد من عليها.



شكل رقم (39) مطاط متشابك غير مشدود.

البوليمرات البلورية والبوليمرات العشوائية؛

يطلق إسم البوليمرات البلورية على البوليمرات التي تتراس فيها الجزيئات على شكل شبكة بلورية، ونقصد بذلك أن البوليمر قادر على إظهار درجة ما من الترتيب البلورى من النمط الشبكي فى القطع الجزيئية. أما إذا لم تستطع الجزيئات أن تتراس فى شبكة بلورية فإنه ينتج بوليمر غير بلورى أو عديم الشكل (عشوائى) مثل البولى ستيرين ومعظم بوليمرات الأثيلينات أحادية التبادل. وإذا نظرنا إلى عينة منصهرة من بوليمر غير بلورى مثل البولى ستيرين وتركت هذه العينة لتبرد فإنها تسلك من حيث المبدأ نفس السلوك الذى يسلكه بوليمر قابل للتبلور، أى أنه تزداد لزوجة المصهور تدريجياً مع تناقص درجة حرارته، ولكن بما أن الجزيئات لايمكنها أن تنتظم فى شبكة بلورية فإن البوليمر لن يبدى نقطة أنصهار بلورية ولن يعانى انتقالاً حاداً نسبياً إلى مادة صلبة. وما أن تهبط درجة الحرارة حتى تتناقص الحركات القطعية الحرارية والحركة الكلية للجزيئات تدريجياً ويتحول البوليمر من سائل لزج إلى مادة مطاطية ومن ثم إلى مادة صلبة جلدية وأخيراً فى المرحلة التى تتوقف فيها الحركات الحرارية الأرتجاجية للجزيئات يتحول إلى مادة صلبة زجاجية. ويحدث هذا التغير فجأة نوعاً ما وتسمى درجة الحرارة التى يحدث فيها هذا التغير بدرجة حرارة التحول الزجاجى للبوليمر. ويلاحظ أن خواص البوليمر العشوائى العديم الشكل (غير البلورى) وبالتالى تطبيقاته المحتملة تتوقف على ما إذا كانت درجة الحرارة التى يستخدم فيها أعلى من درجة الحرارة الانتقالية الزجاجية أو

أدنى منها. كذلك فإن البوليمرات تبدى أيضاً درجات حرارة أنتقالية زجاجية تتواكب مع المناطق عديمة الشكل في بنية البوليمر. وتتوقف خواصها أثناء الاستخدام على المستوى الذى تكون فيه هذه البنية. وهكذا فالبوليمر البلورى الذى يتمتع بدرجة T_g أدنى بكثير من الدرجة التى يستعمل فيها تتراكم المناطق البلورية الصلبة الجاسئة مع المناطق عديمة الشكل ويميل البوليمر إلى أن يكون متيناً. أما البوليمر الذى تكون فيه درجة T_g فوق درجة حرارة استعماله فإنه يميل إلى أن يكون أكثر هشاشية. وبما أن القوى بين الجزيئات فى المناطق البلورية أعلى مما هى عليه فى المناطق العشوائية، فإنه من المتوقع أنه كلما كانت درجة بلورة البوليمر أعلى كلما كانت شدته الميكانيكية أكبر، ودرجة أنصهاره أعلى، كما تزداد كثافة البوليمر بزيادة درجة البلورية.

درجة الانصهار ودرجة التحول الزجاجي:

Melting Temperature and Glass Transition Temperature

تختلف اللدائن اختلافاً جوهرياً عن المواد المتبلورة مثل المعادن فى عدم وجود درجة حرارة، أو مجال من درجات الحرارة، يتحول فيها البوليمر من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة. وعند تسخين البوليمر تزداد طاقة الحركة للجزيئات تدريجياً وتزداد الفراغات الحرة بين الجزيئات ونتيجة لذلك تقل قوى الترابط بين جزيئات البوليمر، حتى تصل إلى درجة حرارة يمكن أن تنزلق فيها الجزيئات بسهولة على بعضها البعض عند تعرضها إلى قوى قص ينتج عنها إنسياب البوليمر وبذلك يمكن تشكيكه. وحيث أن درجات الحرارة التى تحدث بها هذه التغيرات من الأهمية بمكان من الناحية العملية، فقد تم تعريف درجات حرارة التغير الزجاجي ودرجة حرارة الانصهار على النحو التالي

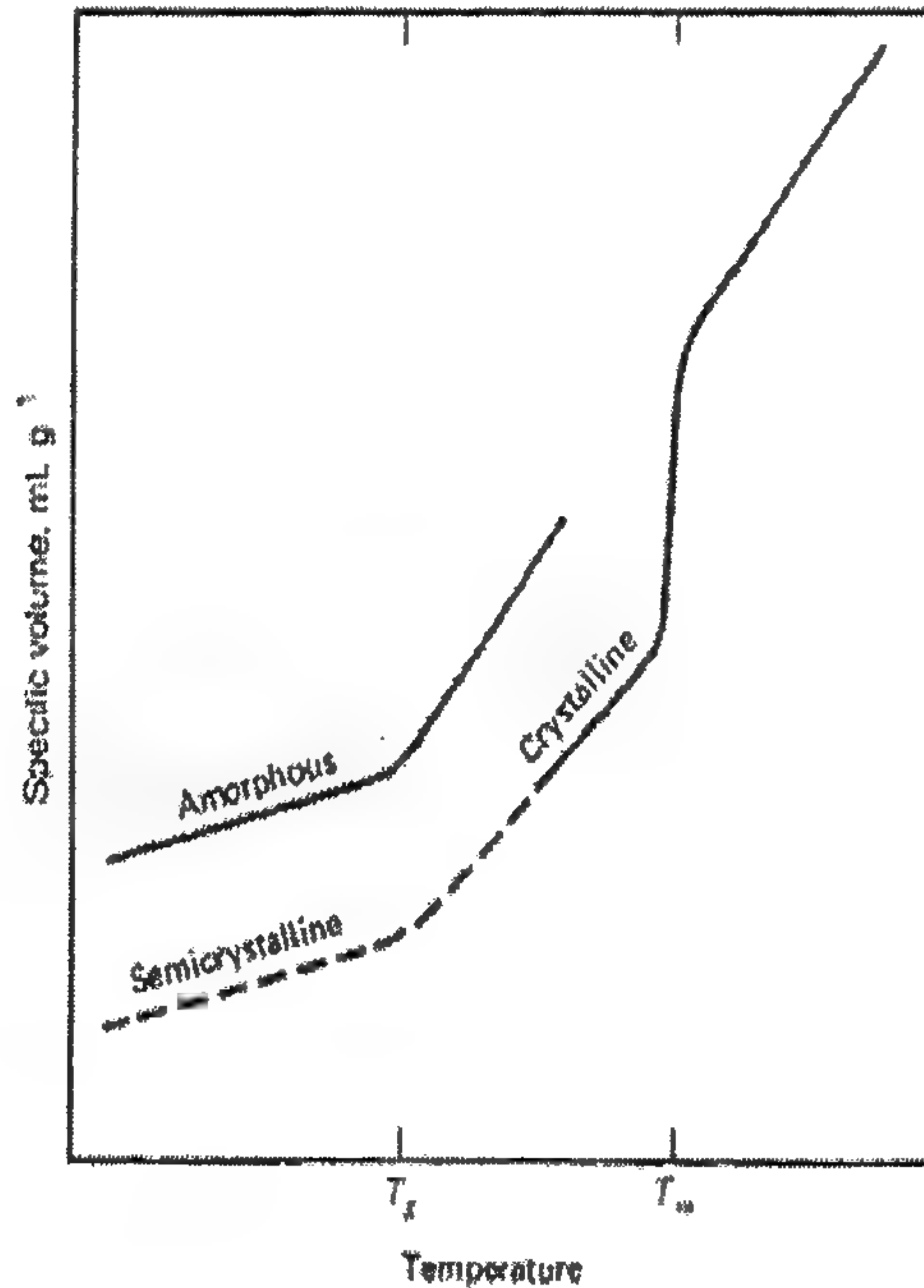
درجة حرارة التحول الزجاجي: T_g Glass Transition Temperature

تعرف درجة حرارة التحول الزجاجي T_g بأنها درجة الحرارة التى تفقد عندها جزيئات البوليمر أثناء تبريده حرية الحركة كلية بالنسبة لبعضها البعض، بحيث يصبح البوليمر جزءاً صلباً متماسكاً محتفظاً بشكله ويصعب تشكيكه تشكيلاً لدناً تحت تأثير القوى الخارجية. وعند درجات حرارة أعلى من T_g تستطيع الجزيئات التحرك بملء الفراغات

الحرارة بين الجزيئات . وعند درجة حرارة T_g ينخفض معدل ملء الفراغات الحرة بشكل ملحوظ ، وينعكس ذلك على معدل تغيير الحجم النوعي للبلاستيك مع التبريد والذي ينخفض بدرجة ملحوظة عند الوصول لدرجة T_g . وتعتبر درجة التحول الزجاجي T_g خاصية هامة للبوليمرات الخطية العشوائية الغير متبلورة والتي لا يمكن فيها تحديد درجة حرارة الانصهار .

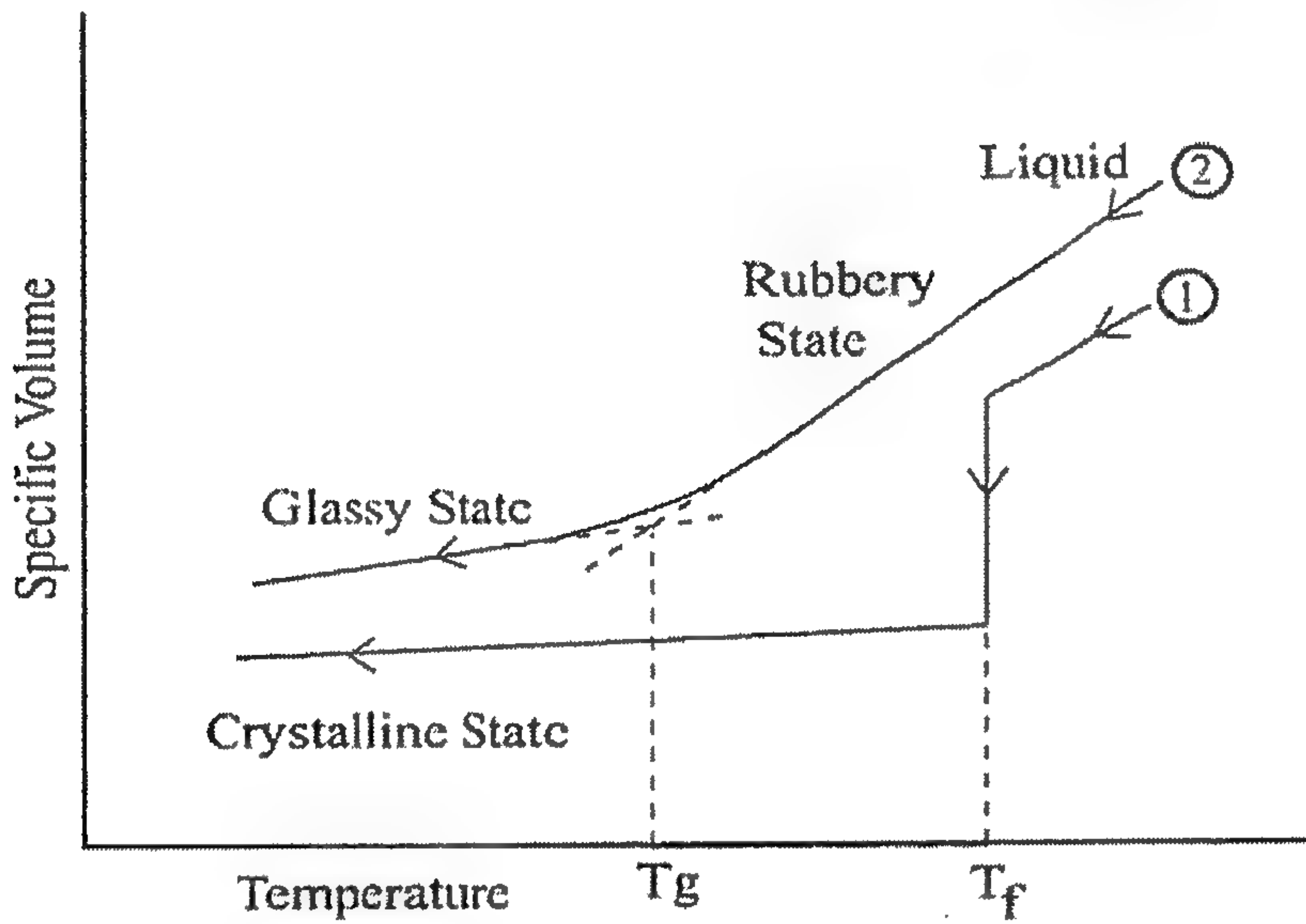
درجة حرارة الانصهار: T_m Melting Temperature

يتم تحديد درجة الانصهار فقط للبوليمرات التي يحدث فيها تبلور جزئي أو كلي . وفي هذه البوليمرات تعرف درجة حرارة الانصهار T_m بدرجة الحرارة التي يبدأ عندها بعض جزيئات البوليمر تحت الظروف المواتية في تكوين بلورات منتظمة . وتنعكس عملية تكوين البلورات على الحجم النوعي للبوليمر والذي ينخفض بمعدل سريع عند وصوله إلى درجة حرارة T_m ويستمر هذا المعدل السريع خلال مجال درجات حرارة الانصهار .



شكل رقم (40) تعيين درجة حرارة الانتقال الزجاجي ودرجة حرارة الانصهار البلوري بالتغير في الحجم النوعي.

وتختلف نسبة T_g إلى T_m طبقاً لنوع البوليمر فبينما تصل درجة الحرارة T_g إلى 0,9 T_m في الكوبوليمرات التجمعية Block copolymers تساوى هذه النسبة حوالى 0,66 T_m في البوليمرات المتجانسة Homopolymers وتعتمد درجة حرارة T_g أيضاً على معدل تبريد البوليمر، ومع زيادة سرعة التبريد تزداد النسبة بين T_g و T_m وعلى فإنة بالنسبة للبوليمرات العشوائية يتم تحديد مدى من درجات حرارة T_g . وتعتمد T_g غالباً على تاريخ العينة، وخصوصاً المعالجة الحرارية السابقة والمعالجات الميكانيكية. وخلال عملية التسخين يمكن لسلاسل من البوليمر أن تنزلق على بعضها وطبقاً للقوى المطبقة.



شكل (41) مخطط يوضح العلاقة بين درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار. ويمكن بعد إدخال مكونات أستبدالية جاسئة وكبيرة نسبياً (مثل حلقات البنزين) أن تتداخل مع حركة السلاسل، وبالتالي زيادة T_g (لاحظ البولي ستيرين في الجدول التالي). أما في حالة إدخال مركبات جزيئية صغيرة تسمى ملدنات داخل البوليمر فيعمل ذلك على زيادة المساحات الفراغية بين السلاسل مما يسمح بحرية حركة السلاسل عند درجات حرارة أقل مما ينتج عنه إنخفاض في T_g .

جدول رقم (11) بعض قيم T_g و T_m لبوليمرات الأضافة.

Polymer	LDPE	HDPE	PP	PVC	PS	PAN	PTFE	PMMA	Rubber
$T_m (^{\circ}\text{C})$	110	130	175	180	175	>200	330	180	30
$T_g (^{\circ}\text{C})$	-110	-100	-10	80	90	95	-110	105	-70

ويعتبر المطاط واحد من مجموعة هامة للبوليمرات تسمى المطاطيات elastomers وهى بوليمرات عشوائية لها القدرة على تحمل الشد ثم تعود إلى أشكالها الأصلية عند درجات حرارة أعلى من T_g . وتعتبر هذه الظاهرة من الخصائص الهامة فى بعض التطبيقات مثل أطواق منع التسرب والحلقات الدائرية (الجوانات المستديرة) والتي تعمل تحت ظروف صعبة. وتصبح المطاطيات عند درجة حرارة أقل من T_g مادة صلبة زجاجية جاسئة وتفقد كل مرونتها. وهذا العيب كان هو السبب فى كارثة مكوك الفضاء الأمريكى تشالينجر. فقد استخدمت الحلقات الدائرية المطاطية المقاومة للحرارة والمواد الكيميائية لمنع التسرب فى صواريخ التعزيز، ولكنها ولسوء الحظ كان لها T_g

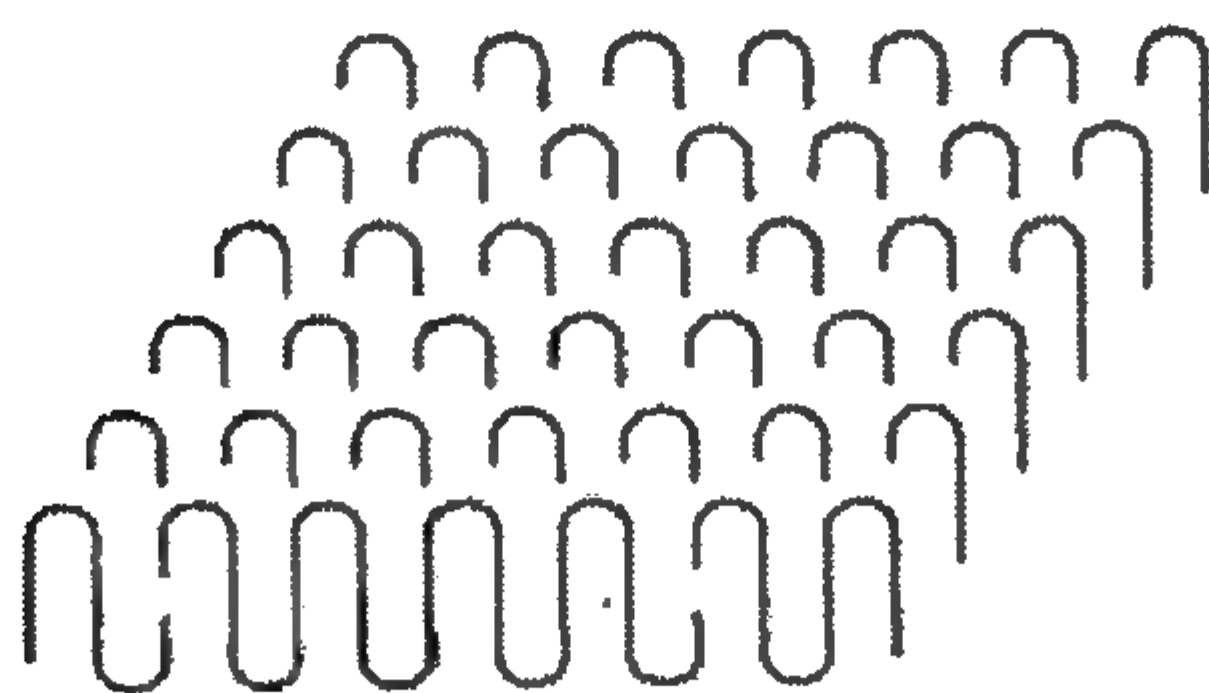
عالى قرب درجة حرارة الصفر المئوى، ولقد أتى صباح يوم الإطلاق بدرجات حرارة منخفضة وغير متوقعة وتحت درجة حرارة T_g مما سمح لغازات إطلاق الصاروخ الساخنة بالهروب من موانع التسرب المطاطية.

بلورة البوليمرات: تعرف عملية البلورة فى البوليمرات بإعادة ترتيب الجزيئات فى أشكال منتظمة متكررة. وتحدث البلورة فى البوليمرات بتسخينها إلى درجة حرارة عالية تقرب من درجة حرارة الانصهار، ولكنها ليست عالية بالدرجة التى تؤدى إلى قطع الروابط. ومن الناحية العملية يتم تسخين البوليمر داخل قالب إلى درجة حرارة تساوى متوسط درجتى حرارة T_g و T_m وتصاب عملية البلورة زيادة ملحوظة فى كثافة البوليمر، وفى بعض البوليمرات التى تقع درجة حرارة تحولها الزجاجى T_g أقل من درجة حرارة الغرفة مثل نايلون 66 تستغرق عملية البلورة مدة طويلة بالتسخين لدرجة حرارة أعلى من T_g ويؤدى ذلك إلى إنكماش متأخر After-shrinkage.

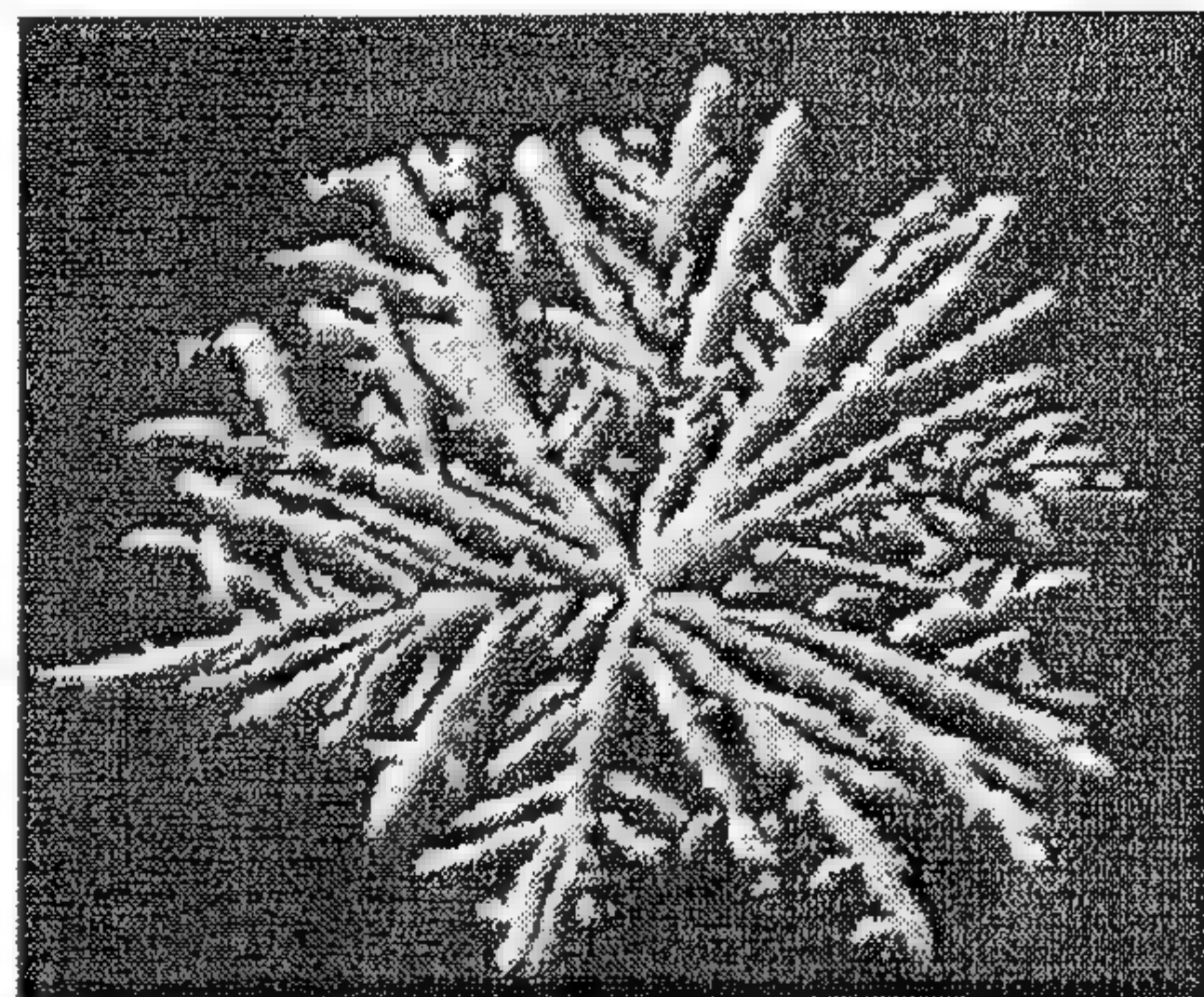
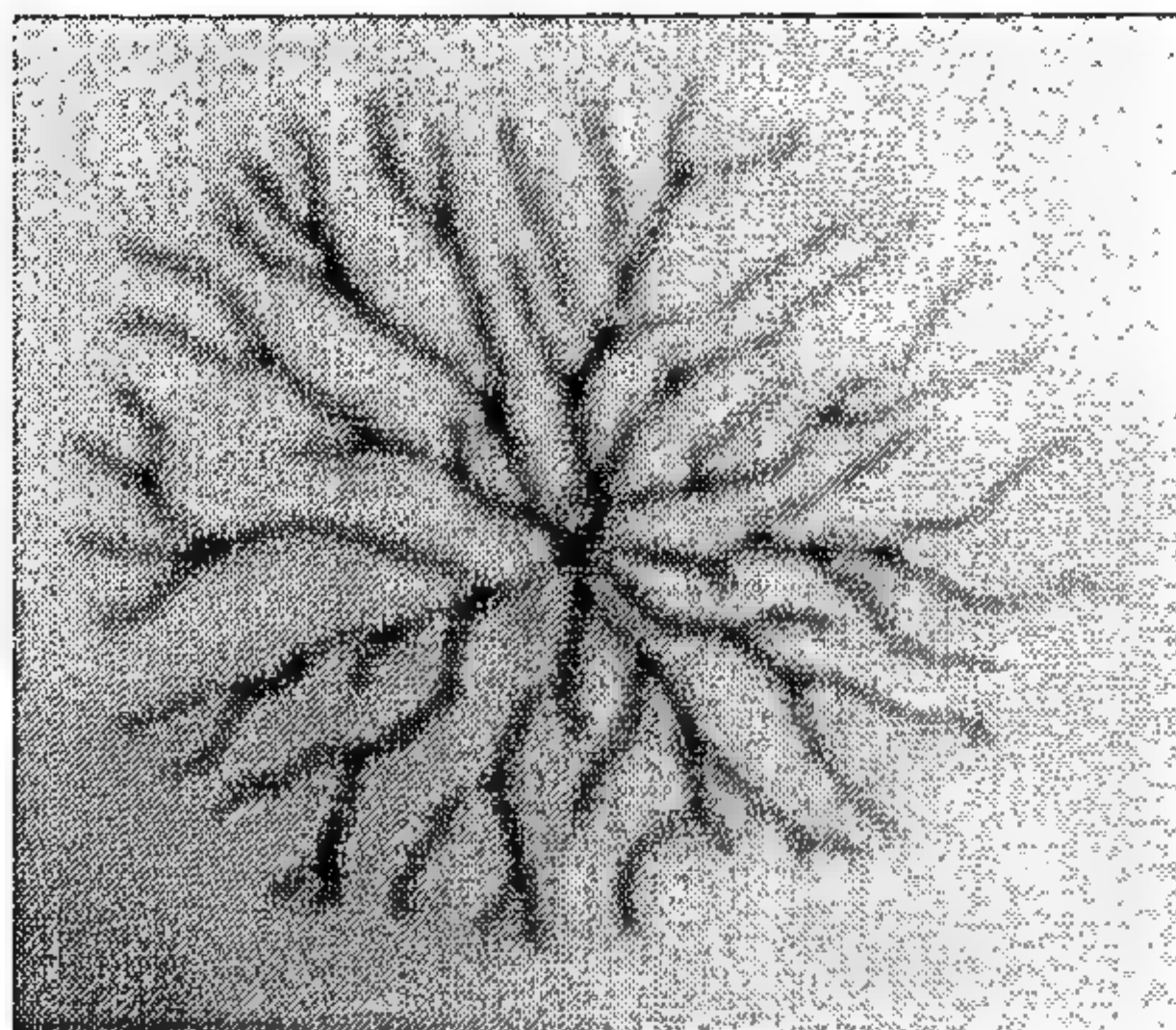


شكل رقم (42) الشكل البلوري في البوليمرات.

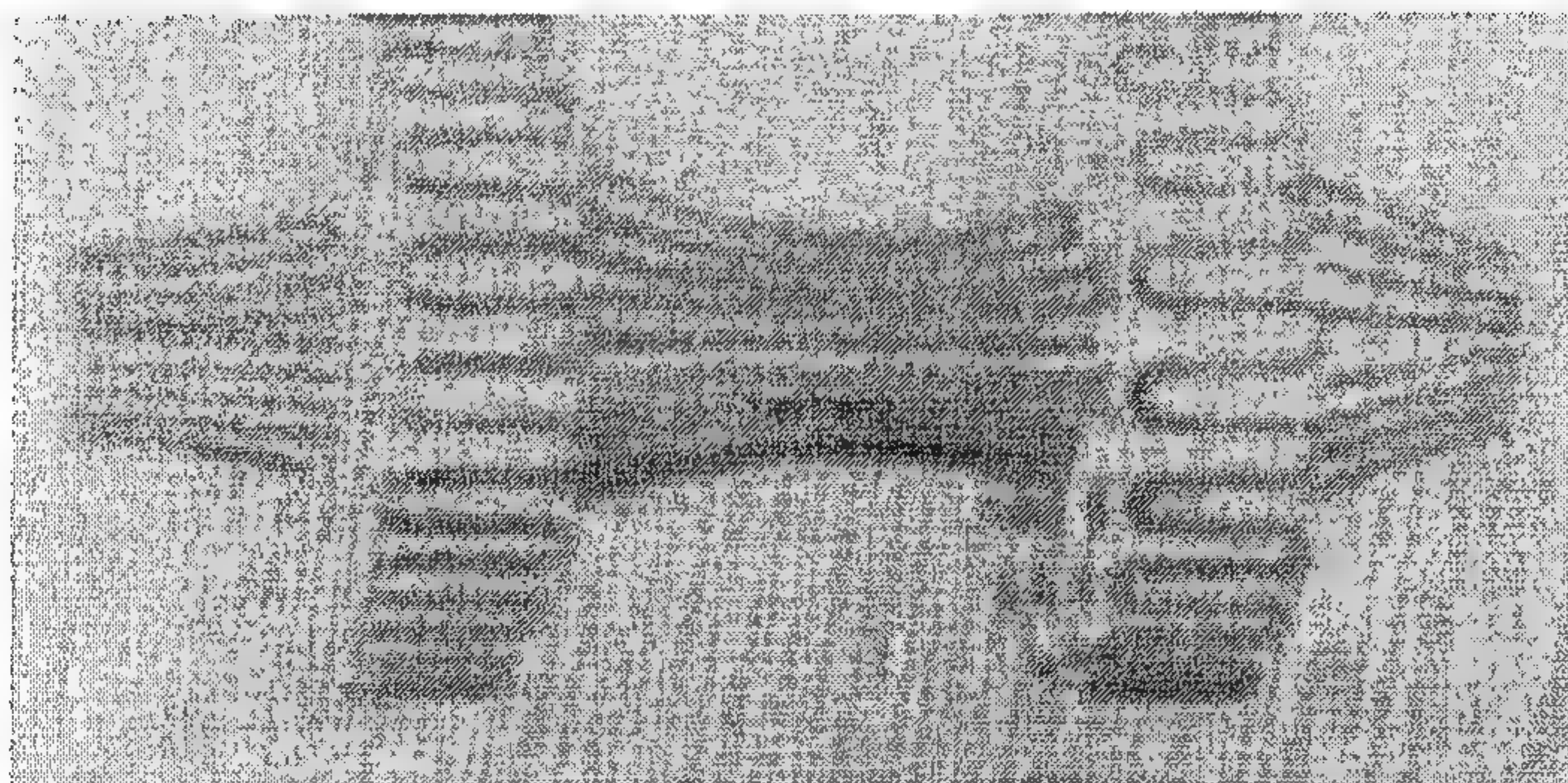
وتحدث عملية البلورة في البوليمرات بشكل جزئي، أي أن البوليمر بعد البلورة يحتوى على جزيئات متبلورة موزعة داخل أرضية من البلورات العشوائية. وتختلف درجة البلورة طبقاً للبناء الجزئي للبوليمر، ويمكن الحصول على أكبر درجة من البلورة في البوليمرات الخطية البسيطة التي لا تحتوى على أفرع جانبية. وتتبلور بوليمرات الأيزوتاكتيك isotactic بدرجة أكبر من البوليمرات الأتاكتيك Atactic. أما بالنسبة للبوليمرات الأكثر تعقيداً مثل الكوبوليمر والبوليمر المطعم والبوليمر الخطي العشوائي الأفرع فإنه لا يمكن بلورتها. وتتواجد التركيبات البلورية على عدة أشكال اعتماداً على نوع البوليمر وسرعة التبريد. ففي حالة تبريد البوليمرات ذات الجزيئات الخطية البسيطة ببطء تتكون بلورات خطية على شكل رقائق منتظمة رقيقة يبلغ سمكها حوالي 100 أنجستروم.



شكل رقم (43) الشكل التطبيقي.



شكل رقم (44) شكل الزهرة.



شكل رقم (45) شكل شيش كباب

وفي حالة التبريد الشديد البطيء تتجمع عدة رقائق على شكل زهرة. وفي حالة تعريض البوليمر لعملية تشكيل ميكانيكية أثناء التسخين يحدث توجيه للجزيئات في اتجاه التشكيل وينتج عن ذلك اختلاف الخواص الميكانيكية في اتجاه التشكيل عن الاتجاه المتباين وهو ما يعرف بظاهرة الانيزوتروبية *Anisotropy* وفي هذه الحالة يمكن أن تتكون بلورات على الشكل الذي يطلق عليه شيش كباب

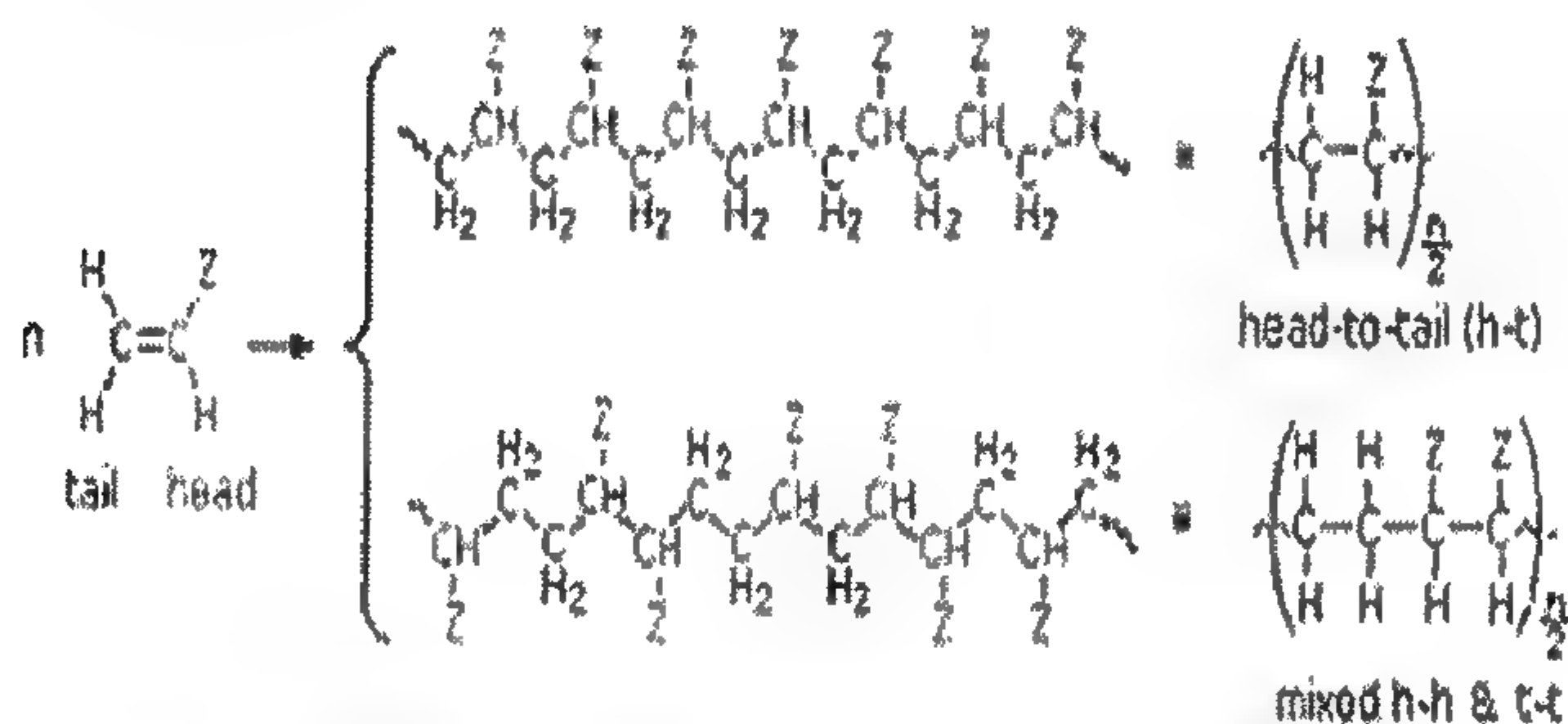
جدول رقم (12) قيم الكثافة لبعض البوليمرات معرفة بإسمها التجاري.

Common or trade name	$\rho(\text{g./cm}^3)$
Acetate rayon	1.32
Acrylic	1.16
Acrylonitrile-styrene copolymer	1.075-1.10
Acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer (ABS)	1.04-1.07
Aniline-formaldehyde	1.22-1.25
Ardel D-100, Aryel, U-100	1.21
Arnitel	1.17-1.27
Aramidex (nomex, durelle, conax, kevlar, Iverion)	1.34-1.47
Benzylcellulose	1.22
Bisphenol-A polycarbonate (BPAPC)	1.2
Butyl rubber	0.92
Cellulose I	1.582-1.630
Cellulose II	1.553-1.62
Cellulose III	1.61
Cellulose IV	1.61
Cellulose acetate	1.28-1.32
Cellulose acetate-butyrate	1.14-1.22
Cellulose formal fiber	1.45
Cellulose nitrate	1.35-1.40
Cellulose propionate	1.18-1.24
Cellulose triacetate	1.28-1.33
Cellulose tributyrate	1.16
Chlorinated polyether	1.4
Cotton	1.50-1.54
Cotton, acetylated	1.43
CXA and plaxar resins (ethylene copolymers)	0.935-1.00
Dural, D-400	1.20
Glass and asbestos	2.5
Hytel	1.17-1.22
Kaldax	1.67-1.83
Ketan	0.89
Kevlar	1.44
KL 1-9300/1-9310 (Bayer)	1.21-1.44
Lignocellulose	1.45
Levasint	0.97
Levallex	0.89-1.04
Maleic anhydride-styrene copolymer	1.286
Melamine-formaldehyde	1.16
Methyl polyvinyl ketone	1.12
Methylcellulose	1.362
Nomex	1.38
Noryl	1.06-1.2
Nylon 6	1.12-1.24
Nylon 66	1.13-1.15, 1.22-1.25
Nylon-610	1.156
Nylon-12	1.02-1.034
Rubber, butyl	0.92
Rubber (unvulcanized)	0.91
Rubber (hard) (Ebonite)	1.11-1.17
Rubber, chlorinated (Neoprene) (CR), unvulcanized	1.23
Rubber, chlorinated (Neoprene) (CR), vulcanized	1.32-1.42
Rubber, fluorinated silicone	1
Rubber, silicone	0.8
Rubber, silicone (vulcanized)	1.3-2.3
Rubber, styrene-butadiene (SBR), (unvulcanized)	0.93-0.94
Rubber, styrene-butadiene (SBR), (vulcanized)	0.961
Silk	1.25-1.35
Santoprene	0.95-0.98
Talmer	0.88
Toluene-sulfonamide-formaldehyde	1.21-1.35
Urea-formaldehyde	1.16
Urea-thiourea-formaldehyde	1.477
Viscose Rayon	1.5
Vestopren	0.90-1.10
Wool	1.28-1.33

المشابهة الجزيئية الفراغية في الجزيئات الكبيرة؛

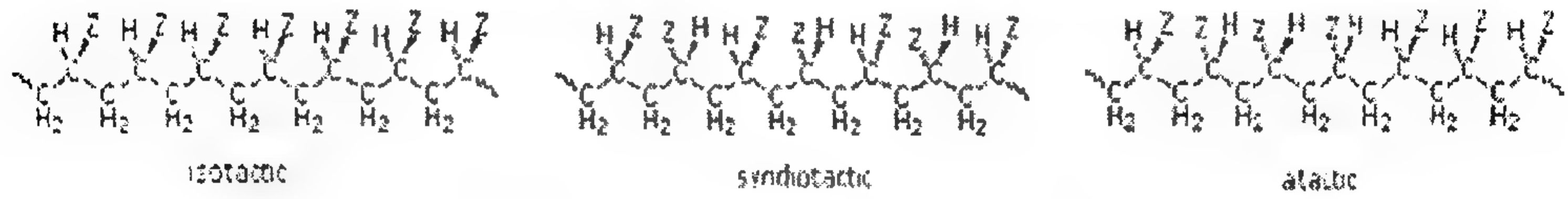
Regio&stereoisomerization in Macromolecules

يمكن أن تلتحم المونوميرات المتماثلة المتجانسة مثل الأيثيلين وتترافلورو إيثيلين مع بعضها بطريقة واحدة فقط. ومن ناحية أخرى فإن المونوميرات أحادية الاستبدال يمكن أن تلتحم مع بعضها بطريقتين كما هو موضح بالمخطط التالي، أو بأسلوب ثالث عشوائي. ومعظم المونوميرات من هذا النوع ومن بينها البروبيلين، وكلوريد الفينيل، والأستيرين، والأكريلونيتريل، وأسترات الأكريليك تفضل أن تلتحم مع بعضها بنمط رأس-إلى ذيل، مع وجود بعض العشوائية التي تحدث من وقت لآخر.



Regioisomeric Polymers from Substituted Monomers

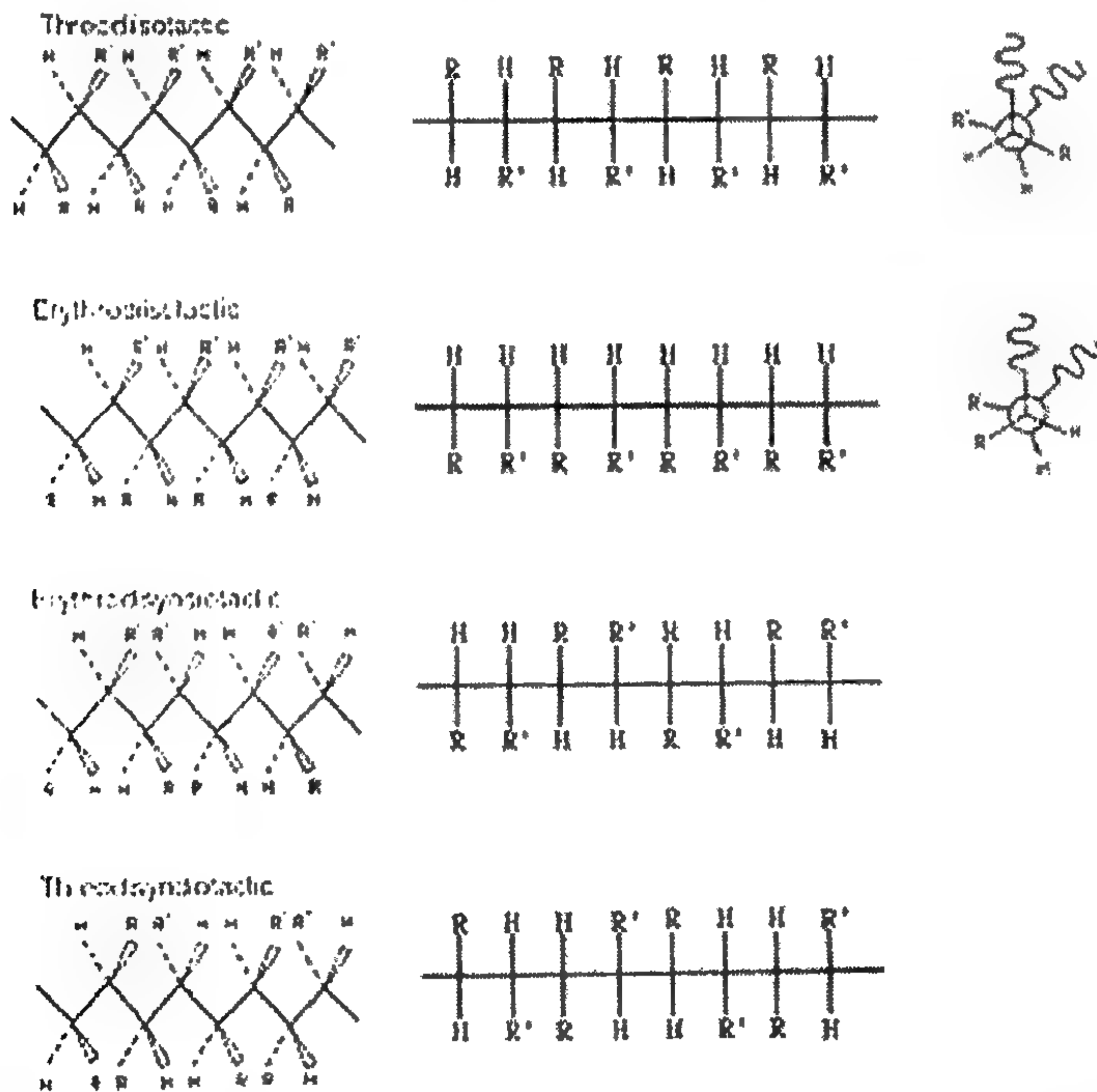
وفي حالة رسم سلسلة البوليمر بنمط جزاجى، كما هو موضح سابقاً فإن كل مجموعة استبدالية (Z) ستوضع وبالضرورة فوق أو أسفل المستوى المعروف والمحدد بسلسلة الكربون. وتبعاً لذلك يمكننا تعريف ثلاثة أشكال للأيزوميرات لهذه البوليمرات. في حالة وقوع المكونات الاستبدالية على جانب واحد من السلسلة في الشكل تسمى في هذه الحالة isotactic، أما في حالة وقوع المجموعات الاستبدالية بشكل تبادلى على طول السلسلة من جانب لجانب وبشكل منتظم فتسمى syndiotactic. وأخيراً فإن الترتيب العشوائى للمجموعات الاستبدالية تسمى atactic كما هو موضح كالتالى.



وفي الواقع فإن معظم البوليمرات المفيدة مثل البولي ستيرين ، وبولي أكريلونيتريل وبولي كلوريد الفينيل ذات تركيب أتاكتيك atactic. ولقد تم تطوير العوامل المساعدة catalysts التي تؤثر على البلمرة الفراغية المنتظمة للبولى بروبيلين وبعض المونوميرات المفيدة الأخرى ، ولذلك فإن الخواص المحسنة المصاحبة للزيادة فى البلورية لهذه المنتجات جعلت من ذلك ميداناً هاماً لعمليات التطوير والتحسين المستمر فى البوليمرات.

جدول رقم (13) بعض قيم T_g لبعض البوليمرات.

Polymer	T_g atactic	T_g isotactic	T_g syndiotactic
PP	-20 °C	0 °C	-8 °C
PMMA	100 °C	130 °C	120 °C



شكل رقم (46) مخطط فراغى للبوليمرات.

إنسياب البوليمرات؛

1 - الأنسياب اللزج للموائع: تعرف الموائع Fluids بالمواد التي يحدث لها إنسياب تحت تأثير قوى القص التي تتعرض لها. وجميع السوائل تعتبر من الموائع، كما أن اللدائن في درجات الحرارة العالية تعتبر أيضاً من الموائع. وتقسم الموائع طبقاً لخصائص الأنسياب إلى أربعة أنواع رئيسية وهي:

أ- التدفق النيوتوني: لا تعتمد اللزوجة على معدل الأنسياب، وعلى نحد أن العلاقة بين إجهاد القص ومعدل الأنسياب خط مستقيم ذو ميل ثابت.

ب- الأنسياب المتزايد: يحدث هذا النوع من التدفق في الموائع التي يوجد بها حبيبات صلبة معلقة تعوق التدفق عند معدلات التدفق العالية.

ج- الأنسياب شبة المتعجن: يحدث هذا النوع من الأنسياب في الموائع التي يحدث فيها ترتيب لجزيئاتها في إتجاه الحركة مع تقدم التدفق.

د- إنسياب بنجهام: نلاحظ أنه في هذا النوع لا يبدأ الأنسياب إلا بعد أن يصل إجهاد القص إلى أدنى حد وبعدها يبدأ الأنسياب ويستمر بطريقة نيوتونية، أي أن العلاقة بين جهد القص ومعدل الأنسياب تبع خط مستقيم.

وتتبع البوليمرات أثناء تشكيلها واحدة أو أخرى من صور الأنسياب السابقة.

1 - إنسياب البوليمرات الخطية المنخفضة الكثافة: تتبع البوليمرات ذات الكثافة المنخفضة أسلوب الأنسياب النيوتوني عند تسخينها فوق درجة حرارة الأنصهار حيث تتحرك الجزيئات بسهولة وتنزلق على بعضها البعض، ولا ترتبط اللزوجة بمعدل الأنفعال ولكن ترتبط فقط بدرجة حرارة البوليمر.

2 - تأثير الوزن الجزيئي على اللزوجة: تزداد لزوجة البوليمر كلما زاد وزن الجزيئي نتيجة لزيادة قوى الترابط الثانوية على طول الجزيئات الممتدة.

3 - تأثير البنيان على الأنسياب: تعتمد اللزوجة لدرجة كبيرة على شكل بنيان البوليمر، فكلما زادت درجة التعاقد والتشابك entanglement، وكلما كان البنيان مغلقاً (ب) عدد أقل من السلاسل الجانبية)، وكلما زادت صعوبة دوران الجزيء زادت اللزوجة.

4 - تأثير درجة الحرارة على اللزوجة: تقل لزوجة البوليمر مع إرتفاع درجة الحرارة نتيجة لأنخفاض الفراغات البينية بين الجزيئات وأنخفاض قابلية الحركة للجزيئات.

5 - تأثير معدل التشكيل: نتيجة لتعرض البوليمر أثناء عملية التشكيل لأجهادات القص يحدث إنفراد في الجزيئات الخطية الملتفة والمتعقدة مما يؤدي إلى انخفاض في لزوجة البوليمر.

6 - تأثير الضغط: تؤدي زيادة الضغط إلى انخفاض الفراغات البينية بين الجزيئات وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة اللزوجة، أي أن تأثير الضغط معاكس لتأثير درجة الحرارة. ويعادل تأثير زيادة الضغط بمقدار 100 ميجا باسكال تأثير انخفاض درجة حرارة البوليمر بمقدار يتراوح ما بين 30 - 50 م°.

التحديد العملي لخواص الأنسياب: لمعرفة سلوك البوليمرات أثناء عملية التشكيل يجب قياس بعض الخواص ومن أهمها مايلي:

- تحديد مقاومة القص عند درجات الحرارة المختلفة.
- إجهاد القص وعلاقتها بدرجة الحرارة ومعدل الأنفعال والذي يحدد في جهاز خاص يسمى جهاز قياس عزم التدفق Torque Rheometer.
- تحديد ثابت المصهور Melt flow index للبوليمر والذي يعرف كوزن البوليمر بالجرام الذي يمكن بثقة في مدة 10 دقائق خلال فتحة قياسية محددة بالموصفات القياسية الأمريكية ASTM D1232 تحت ضغط قدرة 300 كيلو باسكال ودرجة حرارة 190 م° للبولي إيثيلين و 230 م° للبولي بروبيلين.



شكل (47) جهاز قياس معامل اللزوجة للبلاستيك.

أنماط الأنسياب للبوليمرات:

1 - الأنسياب اللزج: Viscous Flow

عند تعرض البوليمر لأحمال ميكانيكية عند درجة حرارة أعلى من T_m للبوليمرات المتبلورة ودرجة حرارة أعلى من T_g للبوليمرات العشوائية يحدث بها إنفعال بمعدل يعتمد على لزوجة، وعند إزالة الأحمال الخارجية فإن الأنفعال يبقى على المقدار الذى وصل إليه (وهو ما يسمى بالأنفعال الدائم) وعالية يمكن تمثيل تشكيل هذا النوع من البوليمر بأسطوانة تحتوى على زيت لزج يتحرك بداخلها كباس خامد للحركة. وبتعريض الأسطوانة إلى حمل خارجى تحدث لها حركة سفلية تمثل الأنفعال. وتستمر هذه الحركة ضد مقاومة لزوجة الزيت حتى تحت تأثير أصغر للأحمال، ويسمى هذا النمط من الأنسياب بالأنسياب اللزج.

2 - الأنسياب المرن: عند انخفاض درجة الحرارة إلى أقل من T_m فى حالة البوليمرات المتبلورة وإلى أقل من T_g فى حالة البوليمرات العشوائية يفقد البوليمر خاصية الانزلاق بين الجزيئات، وعالية فإنه بتحميل البوليمر يسلك سلوك مرن، أى أنه يستعيد مقاييسه الأصلية بعد إزالة الحمل عنة. وإذا زاد الحمل عن حد أقصى فإن البوليمر يتعرض للكسر بصورة قصفة، ويسمى هذا السلوك بالمرونة الزجاجية glassy elastic والتي تسمح بحدوث الأنفعال المرن فقط ولا تسمح بحدوث أى إنفعال لدن.

3 - الأنسياب اللزج - المرن: يمكن تمثيل هذا النوع من الأنسياب بمجموعة حركة تسمى مجموعة ماكسويل وهى تتكون من أسطوانة مليئة بالزيت اللزج (خامد) متصل بزنبرك مثبت من النهاية الأخرى. وعند تحميل المجموعة يبدأ الأنسياب بالحركة المرنة للزنبرك يتلوها حركة لزجة من الخامد، وعند إزالة الحمل تسترجع المجموعة الأنفعال المرن فوراً. وعند إزالة الحمل تسترجع المجموعة الأنفعال المرن فوراً. كما يمكن تمثيل الأنسياب المرن - اللزج أيضاً بمجموعة فويجت والتي تتكون من زنبك وخامد موصلين على التوازي. وفى هذا النموذج من الحركة يحدث خمد للحركة المرة فى نفس الوقت مع الحركة اللزجة، كما أن الحركة المرنة لا تسترجع لحظياً ولكنها تسترجع بعد إزالة الحمل. ويمكن تمثيل أغلب أنواع البوليمرات بمجموعتي

ماكسويل وفوجيت وخصوصاً البوليمرات ذات الوزن الجزيئي المرتفع ، والتي تسلك سلوك مرن - لزج في مجال من درجات الحرارة يمتد من درجات حرارة أقل من T_g إلى درجات أعلى من T_m . وفي هذا النوع من البوليمرات تسمح قابلية الحركة الزائدة للجزيئات بحدوث بعض الأنفعال إضافة إلى إنزلاق الجزيئات بالنسبة لبعضها البعض كنتيجة لأنفراد unfolding أو مط وشد الجزيئات ، أو دوران لقطاعات من الجزيئات حول ترابطات فردية أو الحركة الجماعية لقطاعات من الجزيئات. ونتيجة لهذه الحركات المحدودة يستعيد البوليمر جزء من الأنفعال كتغيير مرن ويتبقى الجزء الآخر من الأنفعال كتغيير لدن. ويسمى سلوك البوليمر عند درجات حرارة في المنطقة الواقعة مباشرة أعلى من T_g بالسلوك الجلدي ، ويسمى سلوك البوليمر عند درجة حرارة أعلى من T_g ولكن أقل من T_m بالسلوك المطاطي. وهذا النوع من البوليمرات لا ينصح بإستخراجة من القالب إلا بعد التبريد لدرجات حرارة أقل بمراحل من درجة T_g للتأكد من ثبات الترتيب الجزيئي ، كما لا يسمح بإستخدام هذه البوليمرات في درجات حرارة أعلى من T_g نظراً لحدوث تشوية في شكل المنتج نتيجة لأسترجاع التغيير المرن. وبالتالي تعتبر درجة حرارة T_g اقصى درجة حرارة يمكن عندها إستخدام البوليمرات الخطية العشوائية والبوليمرات المتبلورة جزئياً.

ظواهر الإسترخاء في البوليمرات:

يأخذ العديد من خواص البوليمرات ، وخاصة الخواص الميكانيكية والعازلة ، طابعاً خاصاً ينجم عن رد الفعل البطيء جزئياً الذي تظهره المادة تجاه المؤثرات الخارجية. فأى تشوه يحدث في البوليمر تحت تأثير قوة خارجية لا يصحبه تنظيم جديد فوري للبنية الداخلية حتى حالة التوازن الموافقة للظروف الجديدة. إذ يتطلب هذا الأمر فترة من الزمن حتى تصل جميع الجسيمات إلى التوازن وفقاً لهذه الظروف. وتسمى عملية انتقال الجسيمات إلى حالة توازن جديدة بالإسترخاء. (تعنى كلمة relaxation حرفياً الإضعاف ويقصد بذلك في هذه الحالة إضعاف التوتر الذي تسببه القوة المؤثرة الخارجية). وهكذا عندما يشوه البوليمر بسرعة ويحافظ على درجة التشوه ثابتة فإن التوتر الضروري لحدوث ذلك التشوه يتضاءل تدريجياً (استرخاء التوتر). ولكن عندما يتشوه البوليمر بسرعة ثم يحافظ على التوتر ثابتاً

فإن التشوه يزداد لفترة معينة (استرخاء التشوه). ويظهر الاسترخاء كذلك في كثير من الجمل والظواهر الأخرى. بيد أن حركية الجسيمات تكون في المركبات ذات الجزيئات الصغيرة كبيرة جداً لدرجة أن الاسترخاء في هذه المركبات لا يظهر إلا عند دراسة العمليات التي تجرى بسرعات كبيرة جداً. أما في البوليمرات، فإن خصائص البناء الداخلي، وكذلك صعوبة انتقال الجسيمات بسبب وجود روابط مختلفة بين السلاسل تؤدي جميعها إلى أن بعض التحركات التي تقوم بها الجسيمات تجرى ببطء شديد. وهذا يؤدي بدوره إلى جعل سرعة الظواهر الاسترخائية المناظرة ضئيلة، كما ينعكس بشكل ملموس على الكثير من خواص البوليمر. يستعان بـ τ من الاسترخاء، للتعبير كمياً عن سرعة العمليات الاسترخائية. ويعرف τ من الاسترخاء بأنه الزمن الذي ينخفض خلاله التوتر σ مرة عن قيمته الأولية (حيث e أساس اللوغاريتمات الطبيعية). تشتد الحركة الحرارية للجسيمات بارتفاع درجة الحرارة، ويضعف عندئذ بالطبع تأثير الظواهر الاسترخائية. أما سرعة عمليات الاسترخاء، فتزداد دوماً ازدياداً قوياً بارتفاع درجة الحرارة. ويعبر عن هذه العلاقة عند تساوى الظروف الأخرى بمعادلة من الشكل التالي :

$$\frac{(XVII. 4) \quad E - a\sigma}{kT}$$

$$c = T_0 e$$

حيث c زمن الاسترخاء و E مقدار يمثل طاقة التنشيط و σ التوتر و c و a ثابتان بالبوليمر المدروس. وقد يتغير زمن الاسترخاء من قيم صغيرة جداً تبلغ حوالي 10 - 8 ثانية إلى عشرات السنين أو أكثر (في الحالة الصلبة) وذلك عند درجات حرارة مختلفة ومن أجل مختلف البوليمرات. بيد أن هذه المعادلة تعكس العلاقة المدروسة بشكل إجمالي فقط. والحقيقة أن هذه العلاقات أعقد من ذلك بكثير. فالاسترخاء يحصل بهذه الدرجة أو تلك عند جميع أشكال انتقال الجسيمات في المادة إلا أن سرعة استرخاء هذه الانتقالات في البوليمر قد تختلف بنسبة كبيرة عند تساوى الظروف الخارجية. هذا ولا تتعمل عمليات انتقالات الإلكترونات، أما انتقالات الذرات والمجموعات الذرية وتغيرات حركتها الإهتزازية، فتتأخر بنسبة مختلفة وذلك تبعاً لكتلتها وطبيعة الرابطة ودرجة ارتباط هذه الذرات بالجسيمات الأخرى. وهذا يؤثر تأثيراً ملموساً على الخواص العازلة عند البوليمرات. وينطبق هذا الكلام على انتقالات أو

تغيرات أشكال الحلقات المستقلة في السلاسل وفي الجزىء الضخم ككل علماً بأن هذه التغيرات تتعلق بدرجة البلمرة وبناء السلاسل أيضاً. وتنخفض سرعة الاسترخاء عند ارتفاع درجة البلمرة. وتتعدد هذه العلاقات أكثر في البوليمرات التي تحتوى على وحدات بنيوية مختلفة بالتركيب والبناء أى في البوليمرات المشتركة والمطعمة وغيرها. وبوجه عام هناك جملة من أزمنة الاسترخاء تعبر عن السرعة المختلفة لانتقال الجسيمات في البوليمر. وبالإضافة إلى ذلك يؤثر الضغط الخارجى تأثيراً واضحاً على سرعة الاسترخاء. فعند ارتفاع الضغط يزداد التوتر ويقل بالتالى زمن الاسترخاء. وهذا ما يستغل عملياً على نطاق واسع أثناء تشكيل السلع من المواد البوليمرية. وهكذا تعتمد إحدى طرق زيادة سرعة العمليات الاسترخائية على إضافة ملدنات خاصة إلى البوليمر. ويؤثر الطابع الاسترخائى لتشوه البوليمرات على خواصها الميكانيكية والعازلة وغيرها. وعندما تؤثر القوة الخارجية دورياً فإن تشوه البوليمر فى ظروف يكون فيها زمن الاسترخاء كبيراً سيتأخر بهذه الدرجة أو تلك عن تأثير القوة. ونتيجة لذلك يظهر البوليمر تحت تأثير المؤثرات الدورية القصيرة (العالية التردد) معاملاً أكبر للمرونة، وبالتالي فهو يظهر مرونة أقل من المرونة التى يظهرها عندما يكون تأثير القوة ثابتاً. ينبغى أخذ الطابع الاسترخائى للتشوه بعين الاعتبار أثناء دراسة المنحنيات الحرارية الميكانيكية. وتكون علاقة التشوه العالى المرونة الكلى فى البوليمر تحت تأثير ثقل متساو بدرجة الحرارة ضعيفة جداً إلا أن سرعة بلوغ هذه الحالة تزداد كثيراً بارتفاع درجة الحرارة. و زمن الاسترخاء عند درجات حرارة أعلى يصبح صغيراً جداً لدرجة أنه لا يلعب دوراً ملموساً فى العمليات التى تجرى بسرعات عادية، وعند درجات حرارة أكثر انخفاضاً تتضاءل كثيراً سرعة الاسترخاء بحيث ينعدم عملياً تأثير هذا الأخير. وتوجد طريقتين لدراسة ووصف الخواص التشوهية للبوليمرات فى مجال واسع من درجات الحرارة، وهما: الطريقة الترددية الحرارية وقد وضعها أ. الكسندروف وى. لازوركين، والطريقة الحرارية الميكانيكية وقد وضعها ف. كارجين وت. سوجولوف. وتعتمد هاتان الطريقتان على تعيين تشوه البوليمر تحت تأثير معلوم (دورى أو ثابت) لقوة خارجية. كما توجد طريقة أخرى تعتمد على تعيين استرخاء التوتر عند تشوه ثابت معلوم وفى مجال واسع أيضاً من درجات الحرارة. وبالرغم من أن هذه القيم قد تختلف بالطبع إختلافاً محسوساً فى فترات زمنية مختلفة ابتداء من لحظة التشوه إلا أن الطابع العام للعلاقة لا يتغير كثيراً بالنسبة إلى البوليمر المدروس. ولهذا يكتفى بمقارنة المعطيات فى فترات زمنية متساوية.

الفصل الرابع

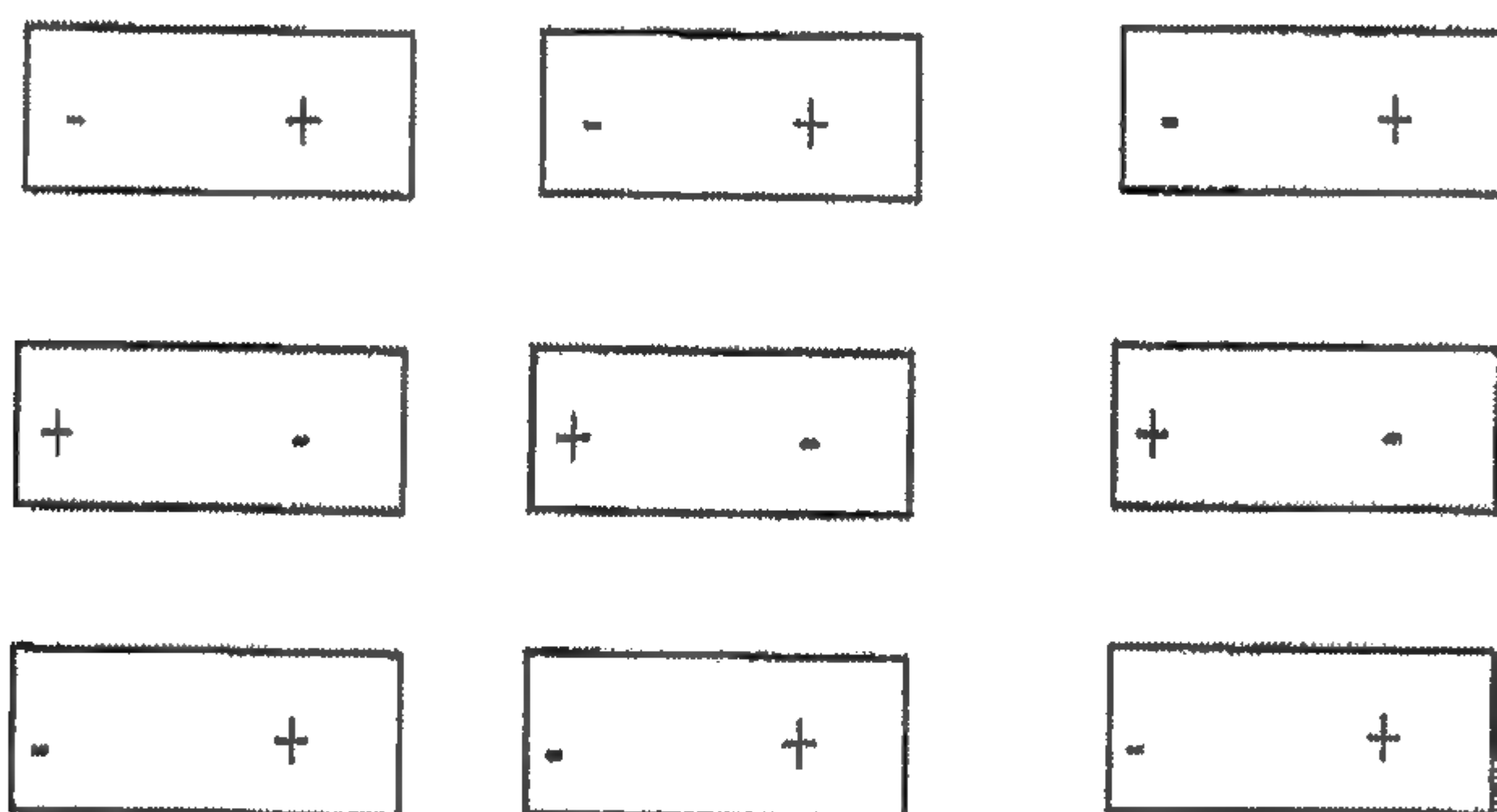
العوامل المحددة لصفات البوليمر

يوجد ثلاثة عوامل هامة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهى:

- 1 - الوزن الجزيئى للبوليمر: إن المركبات العضوية العادية لاتصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لاتتحمل الضغط ، وهى عديمة التماسك أو قليلة . وهى غالباً ماتكون هشّة القوام ، أما الأجسام المصنوعة من البوليمرات فتمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام ، فالجزيئات البوليمرية طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع branched أو متشابك crosslinked وهو الأمر الذى يزيد من صلابتها ومقاومتها ، كما أن باستطاعة الجزيئات البوليمرية الأمتداد وملء الفراغ فى اتجاه الأحداثيات الثلاث ، كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان فى المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية.
- 2 - طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية: يقصد بطبيعة السلسلة الجزيئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجموعات العضوية والروابط الكيميائية التى تتضمنها الوحدة المتكررة . ويؤثر كل ذلك فى الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام . وعلى سبيل المثال ، فإن البوليمرات التى تحتوى على مركبات حلقيه فى وحدتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية ، أو أن البوليمرات التى تحتوى على الرابطة الأثيرية C-O-C تمنح المادة قابلية المرونة وسهولة الألتواء دون أن تنقطع مثل خيوط الأقمشة وكذلك المطاط . إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذه ونوعية المجموعات الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات فى تكوين التراكيب المتبلورة.
- 3 - القوى الجزيئية: تصنف القوى الجزيئية إلى نوعين: القوى الضمنية والقوى المؤثرة بين الجزيئات . وتعمل القوى الضمنية Intermolecular forces ضمن

الجزئية نفسها. أما القوى المؤثرة بين الجزيئات فهي تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة، أى أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها، وهى أنواع مختلفة كما يأتى:

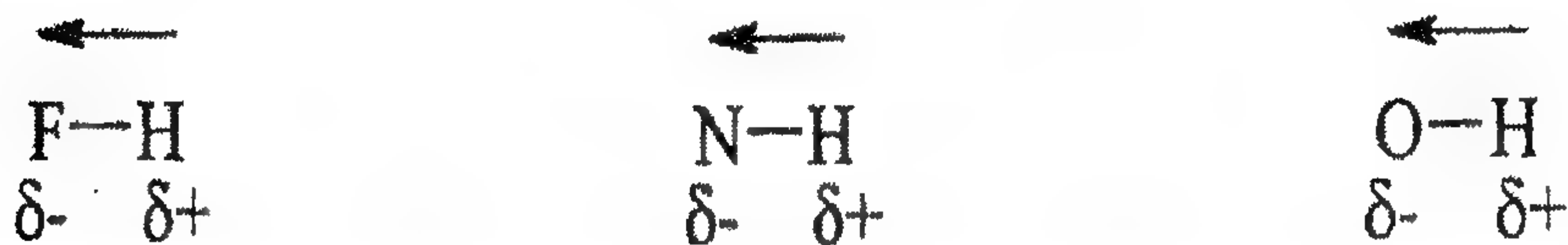
أ- تأثير الأقطاب بين الجزيئات: يظهر هذا التأثير فى الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الأيثيل ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$) حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزيئية الضعيفة والناجمة عن اختلاف ذرة الكلور والكربون فى قابلية جذب الإلكترونات، ولذلك فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة فى الشحنة، والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة، ومثال ذلك، جزيئات كلوريد الأيثيل بالمستطيلات كما يلى:



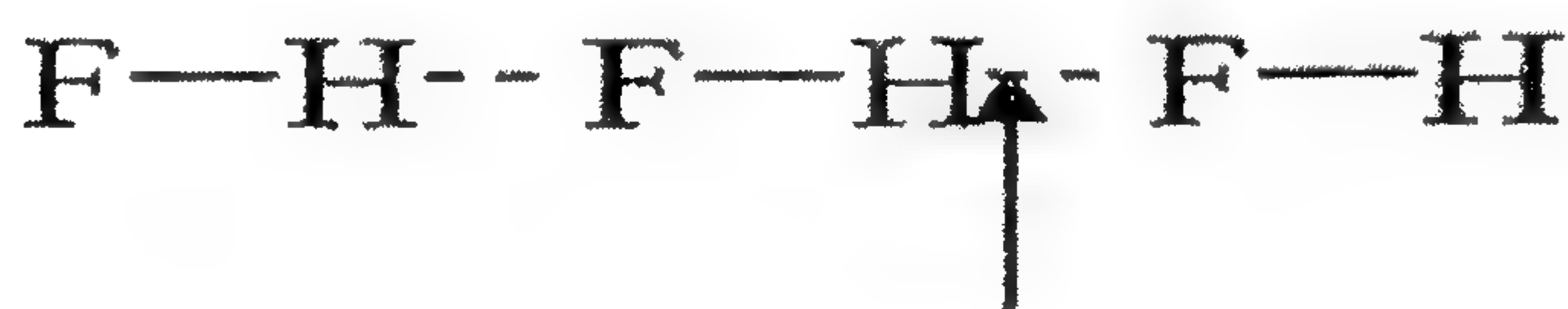
والترتيب الموضح بالرسم السابق يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها. ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبى تكون درجة أنصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة لها بالوزن الجزيئى. والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب فى درجات حرارة الغرفة العادية بسبب هذه القوى القطبية التى تمسك الجزيئات بعضها ببعض الآخر. وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب القطبية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود.

2- الرابطة الهيدروجينية: تتكون الرابطة الهيدروجينية فى المركبات التى تحتوى جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو (NH) أو (HF). وتكون

هذه المجموعات قوية الاستقطاب بفضل السلبية العالية لذرات الأوكسجين والنيتروجين والفلور حيث تستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً كالتى:

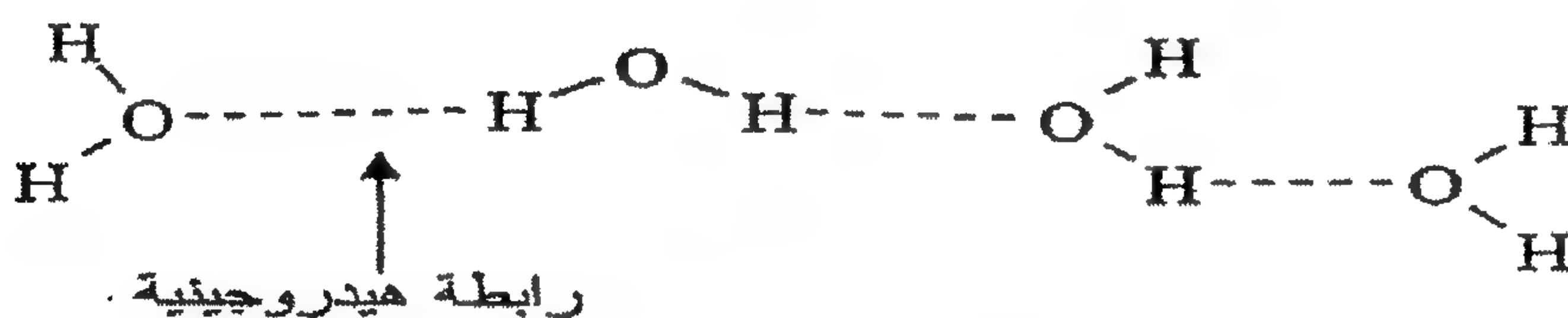


تؤثر الروابط المستقطبة على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة، ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية، ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالى 5 كيلو سعر للمول الواحد، وهى طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابط العادية:



رابطة هيدروجينية

وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء أو الكحول تكوين الروابط الهيدروجينية كما يأتى:



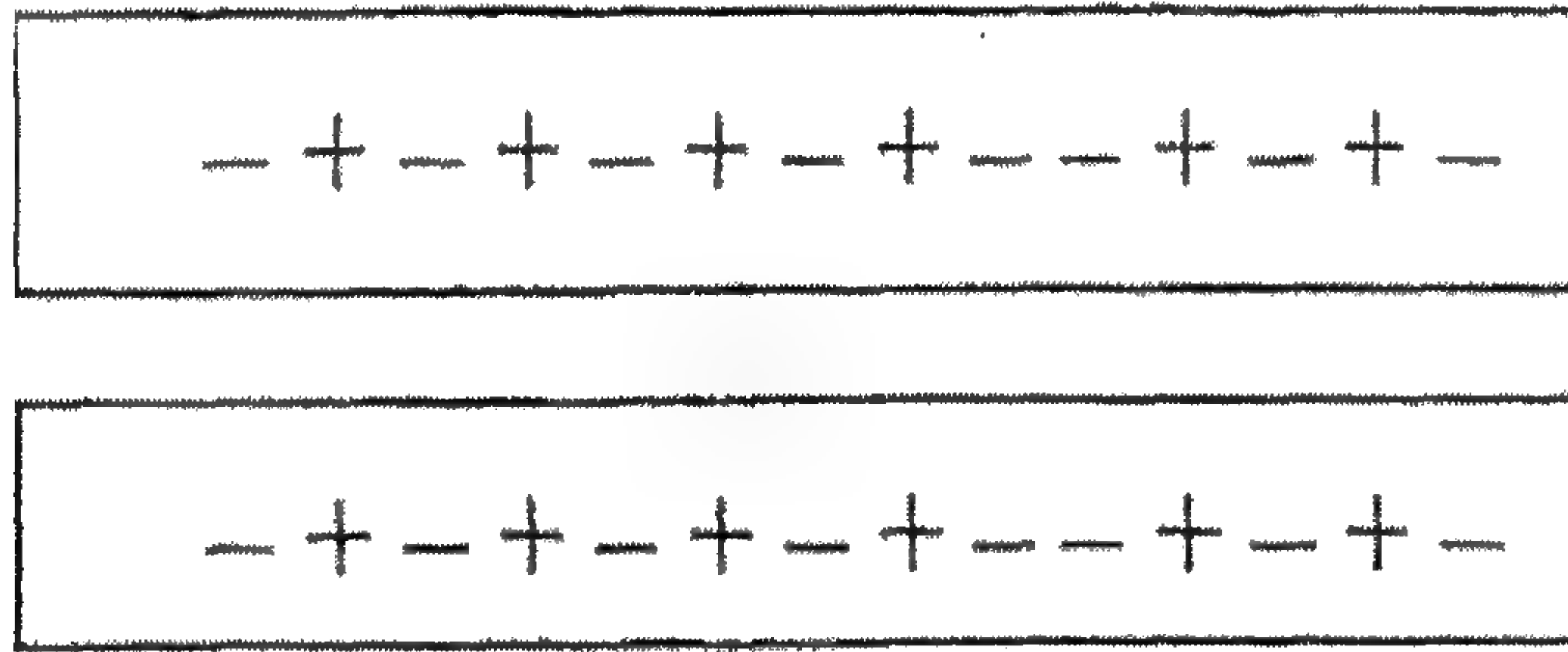
3 - الاستقطاب بواسطة الحث Induced Dipole؛

عندما تخلط مادتان أحدهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذه الظاهرة مسئولة عن ذوبان اليود فى الكلوروفورم على سبيل المثال، إن الكلوروفورم مادة قطبية إلى حد ما وتقوم باستقطاب اليود المحيطة بها وبذلك يذوب اليود فى الكلوروفورم. إن اليود

أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة فى الحجم ، ولذلك فإن ذرّة لها قابلية كبيرة على الاستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير ، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الاستقطاب بالحث induction.

4 - قوى فان درفالز vander waals forces :

تنشأ هذه القوى نتيجة تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربية مؤقتة على الجزيئات. وتنشأ الأقطاب المشحونة والوقتيّة نتيجة دوران الإلكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدى إلى تكوين قطبين مختلفين فى الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة فى مواقع أخرى من الجزيئة. والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة تستقطب بدورها مايجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما هو موضح بالرسم التالى:



2 - قوى فان دارفالز للتنافر: للذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة كتل محددة ، وهى لذلك تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجاذبية ، فتوجد بين الذرات والجزيئات المختلفة قوى تجاذب تزداد مع زيادة التقارب بينها فى المسافات ، إلا أن العالم فان درفالز بين ان الجزيئات والذرات تتقارب فى حدود معينة بحيث تصل إلى حد يصبح أى تقارب إضافى مؤدياً للتنافر الناتج عن تنافر النوى الموجبة للذرات. ويسمى نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي يبدأ عندها التنافر بين الذرات المتقاربة نصف قطر فان درفالز. وعند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفالز يحدث تنافر يسمى بقوى فان درفالز للتنافر.

الصبغات المناسبة لتلوين اللدائن

يمكن تصنيف الصبغات الصالحة لصبغة اللدائن في المجموعات التالية:

أ- البيجمينات الغير عضوية: ينتمى إلى هذه المجموعة الصبغات البيضاء والملونة، ومن أهم الصبغات البيضاء ثانى أكسيد التيتانيوم والليثوبون وهو مزيج من سلفيد الزنك وكبريتات الباريوم، أما أشهر البيجمينات الملونة فهي: صبغات الكادميوم والتي تمتد ظلالها من الأصفر إلى الأحمر مروراً بالبرتقالى. صبغات أكسيد الحديد: تعطى ظلالاً صفراء وحمراء وبنية وسوداء. صبغات الألترامارين: توجد بألوان زرقاء وخضراء وحمراء. الصبغات الكبريتية والمحتوية على الكربون: تمتاز تلك الصبغات الغير عضوية بمقاومتها الكبيرة لدرجات الحرارة العالية والضوء والهجرة (النضح) وتعطى تغطية جيدة، ولكن قوة تلوينها أقل من الصبغات العضوية.

ب- البيجمينات العضوية: يوجد نوعان من البيجمينات العضوية هما صبغة البيجمينت والطلاءات الصباغية. أما صبغات البيجمينت فهي بيجمينات عضوية محضرة تركيبياً بشكل مباشر ومن أمثلتها صبغات فيثالوسيانين، أما الطلاءات الصباغية فتحضر من صبغات عضوية منحلة في الماء بعد ترسيبها بمادة مرسبة مناسبة تكون في أغلب الأحيان أملاح معدنية لصبغات الأزو الأحادية الحمضية. وتمتاز البيجمينات العضوية بكثافتها الصغيرة وبظلالها الزاهية وبقوة تلوينها.

الصبغات المنحلة: هي صبغات عضوية تركيبية، أو طبيعية قابلة للذوبان في الماء، أو في المذيبات العضوية. وهي تصنف حسب المذيب القابلة للذوبان فيه، فهناك الصبغات الذوابة في الماء، والصبغات الذوابة في الكحول، مثل أنواع النيجروسين والصبغات الأساسية. أما الأسس الصباغية فهي صبغات قابلة للأنحلال في الأحماض العضوية (زيوت - دهون - راتنجات) وهناك سلم كبير جداً من الصبغات المنحلة وهي تعطى صباغة شفافة ذات نقاء بلورى وهي ذات قوة تلوين كبيرة. وأما الشرط الأساسى لاستخدام هذا النوع من الصبغات هو أنحلالها الكامل في مادة اللدائن المراد تلوينها لأن

الأنحلال الناقص يؤدي إلى حدوث ظاهرة الهجرة (النضح). وهذا الشرط يحد كثيراً من استخدامها في تلوين اللدائن، وعلى سبيل المثال، لا تستخدم هذه الصبغات على الإطلاق في تلوين البولي إيثيلين.

الصبغات الخاصة: تنتمي إلى هذه الصبغات بيجمينتات البرونز والبيجمينتات الصدفية والمضيئة. و تحتفظ الشركات المصنعة بأسرار صناعة هذه الصبغات. اختيار الصبغات المناسبة: يؤثر الاختيار الصحيح تأثيراً كبيراً على نوعية المنتج البلاستيكي في أغلب الأحيان لا يمكن الوصول إلى اللون المطلوب إلا باستخدام مزيج من الصبغات بتركيزات محددة، ومن العوامل التي تؤثر في اختيار الصبغات درجة اللون المطلوب حيث أن اختيار الظل المراد الوصول إليه يعتمد على نوع اللدائن ليس من الضروري أن يعطى نفس اللون مع نوع آخر. وهناك الكثير من اللدائن تتمتع بألوان خاصة دون إضافة أي صبغات وتتراوح هذه الألوان ما بين الصفرة إلى البنى. ومعظم اللدائن معتمدة إما جزئياً أو كلياً، وقليلة نسبياً تلك اللدائن التي تكون عديمة اللون تماماً أو شفافة بشكل كامل. ويمكن تعديل الألوان الذاتية لللدائن بإضافة صبغات مناسبة، فمثلاً يمكن تعديل اللون الأصفر الفاتح لللدائن الشفافة بإضافة صبغات زرقاء أو بنفسجية. ولكن في الحالات القصوى (مثل مساحيق لدائن الفينول ذات اللون البنى الغامق) يصعب الحصول على منتجات شفافة أو عديمة اللون. ولا يمكن تغيير الطبيعة الغير شفافة لللدائن بإضافة أي نوع من أنواع الصبغات.

طرق وتقنيات تلوين اللدائن؛

التلوين في مطحنة كرات: تستخدم هذه الطريقة بالدرجة الأولى لتلوين اللدائن الأمينية ويمكن استخدامها أيضاً لصبغة عجائن PVC.

التلوين الجاف: هذه الطريقة صالحة فقط لتلوين اللدائن الحرارية مثل PVC) والمشتقات السلولوزية، بولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي أميد وغيرها). وتتم مجانسة مسحوق الصبغة وحببيات البوليمر في اسطوانة دوارة حيث تلتصق الصبغة بحبيبات البوليمر نتيجة الشحنات الكهربائية الساكنة على البوليمر. وعند استخدام كميات كبيرة من

الصبغة، أو استعمال صبغات ذات كثافة كبيرة مثل البيجمينونات يفضل استخدام مادة اضافية ذات أثر مشتت مثل 0.05 - 0.1 % بوتيل ستيرات.

صباغة الراتنجات السائلة والمونوميرات: تستخدم الصبغة على شكل مسحوق أو عجينة أو معلق أو محلول. وتلون بهذه الطريقة راتنجات البولى أستر المشبعة وغير المشبعة، وراتنجات الأيوكسى، ومحاليل الراتنجات المختلفة، ومحلول الفسكوز، والمونوميرات السائلة. تحل الصبغة أو تشتت فى الراتنج قبل التصنيع. وبالنسبة للصبغات المنحلة يمكن حلها فى مذيب مناسب قبل إضافتها إلى الراتنجات. ويلاحظ أن إضافة البيجمينونات مباشرة لا يؤدي فى الغالب إلى تشتيت جيد، إذ من المفضل تشكيل عجينة منة مع ملين مناسب (مثل داي بيوتيل فيثالات، أو مع جزء من الراتنج) فى مطحنة مناسبة ثم بعد ذلك إضافتها إلى الراتنج السائل.

طريقة الصباغة السطحية: تستخدم هذه الطريقة لصباغة المنتجات بعد تصنيعها ويمكن أن تتم هذه العملية إما بالطللى أو فى حوض الصباغة.

الطللى: تثبت الصبغات على سطح المنتج البلاستيكي بواسطة مادة رابطة ويتم استخدام محلول الصبغة إما بالفرشاة أو بالتغطيس أو بالرش، وتؤثر الطريقة الأخيرة سلباً على بعض الخواص الهامة فى المنتج (مثل الصلابة السطحية والمقاومة الكيميائية) ولذلك لا تستخدم إلا فى حالات خاصة.

الصباغة فى حوض الصباغة: تتم الصباغة بتغطيس المنتج البلاستيكي فى محلول الصبغة أو معلقة. وتستطيع الصبغة الارتباط مباشرة إلى المادة البلاستيكية بشرط أن يوجد تجاذب بين الصبغة والمادة البلاستيكية، أو يجب أن تنحل الصبغة فى المادة البلاستيكية. وهذا الشرط لا يتوفر فى كل الحالات، ولذلك لا تستخدم هذه الطريقة إلا فى حالات محددة مثل البولى أمينات والبولى استرات. ويلاحظ أن طريقة الصباغة السطحية لا تعطى صباغة حقيقية كالصباغة فى العجينة، ولكنها مع ذلك ذات شأن خصوصاً فى تلوين أزرار البولى استر وبعض قطع البولى أميد، حيث لا توجد شروط خاصة كثيرة للصباغة، وتكون هذه الطريقة محبذة عندما تكون الكميات المراد تلوينها صغيرة.

الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

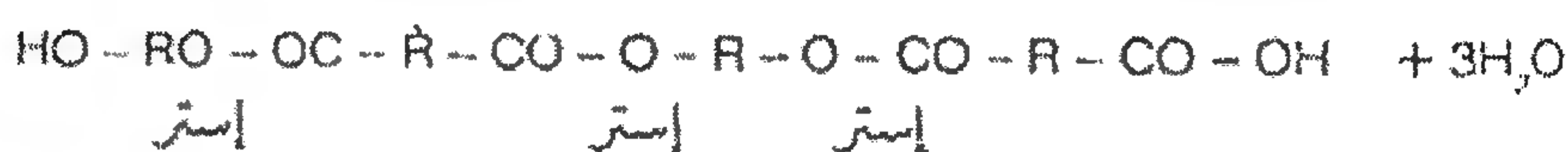
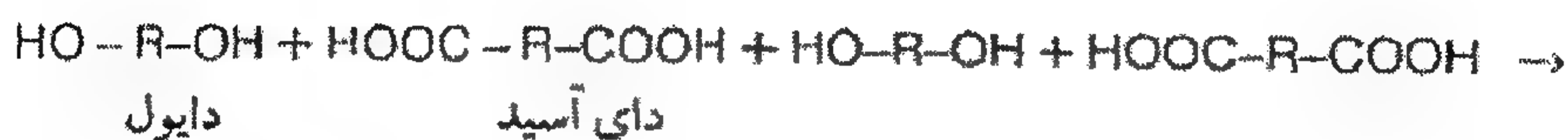
أولاً: بوليمرات التكثيف: فاعلية المونومير:

يتميز المركب الكيميائي البسيط (المونومير) الذي يصلح لإنتاج البوليمرات التي عرفت ببوليمرات التكثيف بقدرة على التفاعل من طرفين على الأقل، أو بمعنى آخر يكون له مركزي تفاعل (مجموعتين فعاليتين) أو أكثر. ولتوضيح ذلك نذكر أن جزيء المونومير المناسب لعملية البلمرة بالتكثيف يحمل مجموعتين فعاليتين على الأقل، إما أن تكون من نفس النوع مثل:

(أ) جزيئات الأحماض العضوية ثنائية الكربوكسيل، أو الكحولات ثنائية الهيدروكسيل، أو الأمينات الثنائية.

(ب): أو أن تكون المجموعتين الفعالتين من نوعين مختلفين ولكنهما قابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل: مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل كما في الأحماض الكربوكسيلية، أو مثل مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين مثل الأحماض الأمينية. ويمكن توضيح ماسبق بالمعادلات الكيميائية كما يلي:

في حالة وجود مجموعتين فعاليتين متشابهتين على جزيء المونومير مثل حامض ثنائي الكربوكسيل تجعل لهذا المونومير القدرة على التفاعل من طرفية مع مونومير آخر يحمل مجموعتين هيدروكسيل (دايول) لتكوين سلسلة بوليمر بوصلة أستر بين وحدات الحامض ووحدات الدايلول، ويكون البوليمر الناتج من نوع البولي أستر بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كالتالي:



وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل بإستخدام عدد (n) من جزيئات المونومير كالآتى:



بولى استر

كما يمكن تمثيل هذه الحالة بتفاعل حامض عضوى ثنائى الكربوكسيل مع جزيء مونومير يحتوى على مجموعتى أمين (داى أمين) لتكوين سلسلة من البولى أميد بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كما هو موضح بالمعادلة التالية:



داى أمين

داى أسيد

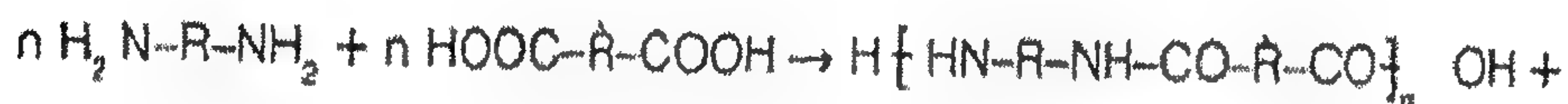


أميد

أميد

أميد

أو بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد (n) من جزيئات المونومير تمثيل التفاعل كالآتى:



بولى أميد

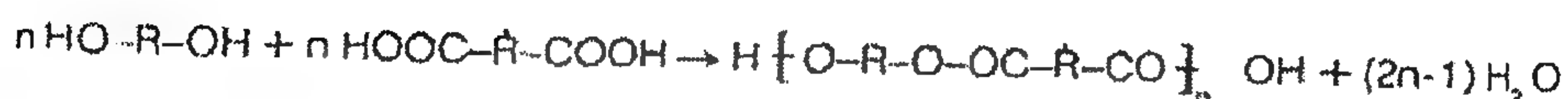
فى حالة وجود مجموعتين فعاليتين على جزيء المونومير غير متشابهتين وقابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل (أ) الحامض الهيدروكسىلى أو الحامض الأمينى فإن جزيء المونومير فى هذه الحالة يتفاعل مع نفسه ويمكن تمثيل تفاعل التكثيف كالآتى:



أستر

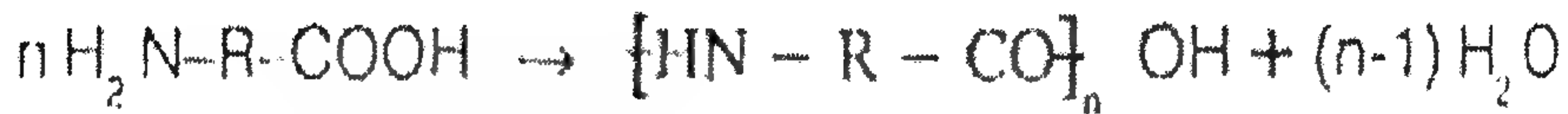
أستر

وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل فى حالة استخدام (ن) من جزيئات المونومير لتكوين سلسلة من بوليمر البولى استر الطويلة كالآتى:

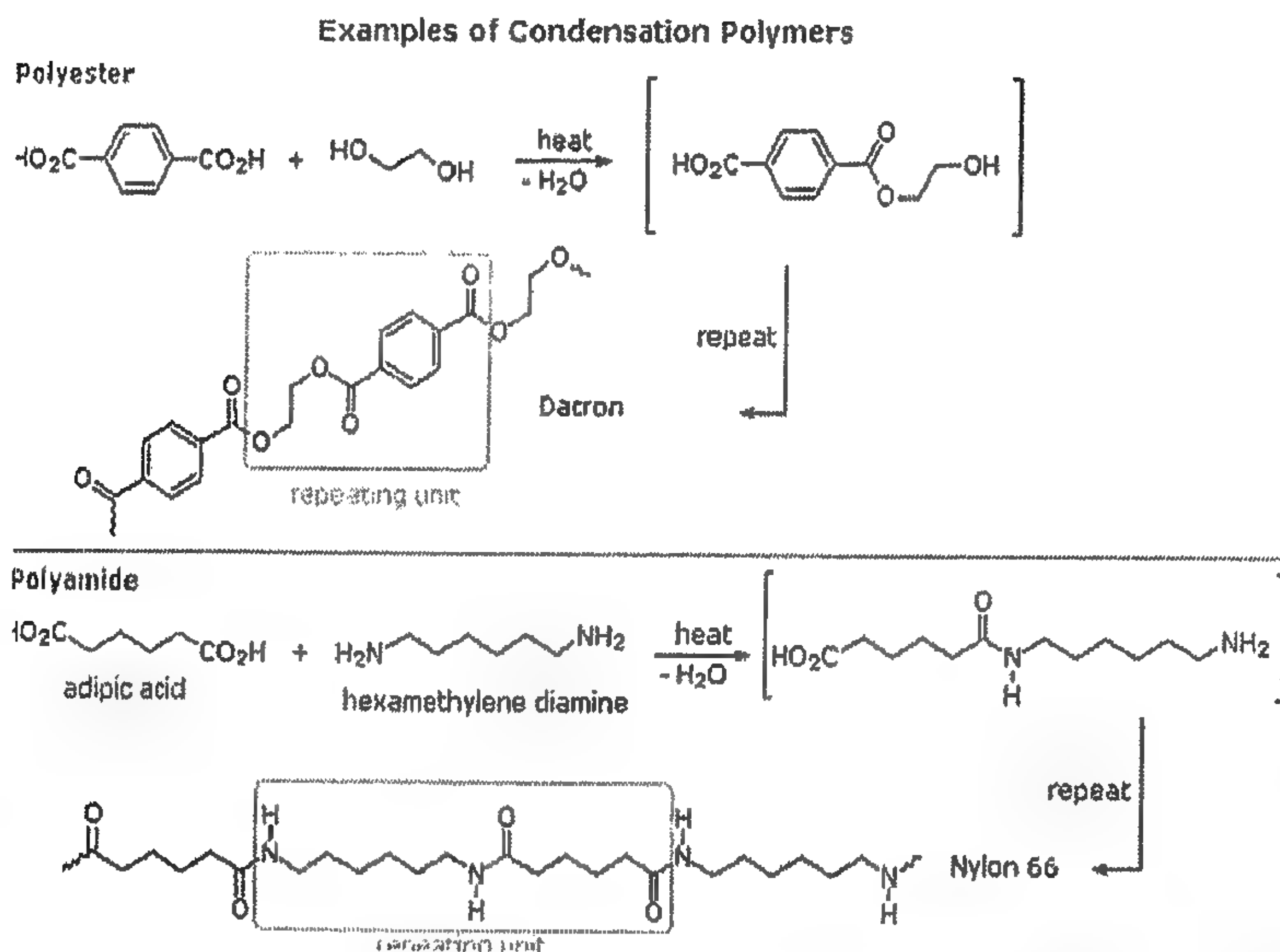


بولى استر

كما يمكن تمثيل تفاعل سلسلة بوليمر البولي أميد من تفاعل جزيئات مونومير الحامض الأمينى كالاتى:



وتسمى كل البوليمرات التى تكونت فى السطور السابقة من هذا النوع من البوليمرات ببوليمرات التكثيف، وتسمى عملية البلمرة ببلمرة التكثيف وذلك لأن التفاعل الذى يتم خلال عملية البلمرة ماهو إلا تفاعل تكثيفى مثل تكوين الأستر، أو تكوين الأميد وينتج عنه نزع جزيء الماء.



أمثلة لبوليمرات التكثيف.

التفاعلات الكيميائية المستخدمة فى تكوين بوليمرات التكثيف: (أ): تفاعل تكوين الأستر:

يتم ذلك من خلال الطرق التالية (أ): الأسترة المباشرة:

يتم استخدام حامض ثنائى الكربوكسيل وكحول ثنائى الهيدروكسيل (الدايول)



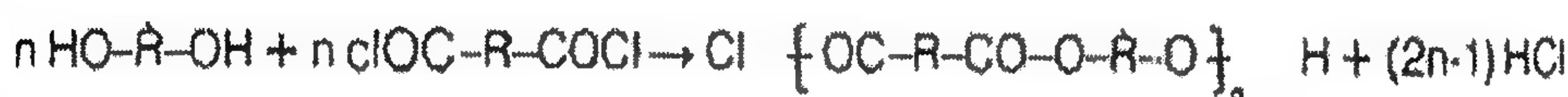
ب- الأسترة عن طريق تفاعل تبادل الأسترة:

يتم بتفاعل داي استر مع دايول بدلاً من تفاعل الحامض الثنائي مع الدايول والمنتج الثانوي لتفاعل التكثيف يكون هو الكحول بدلاً من الماء.



ج- الأسترة عن طريق تفاعل كلوريد الحامض الثنائي مع الدايول:

يعرف هذا التفاعل بإسم شوتان-بومان (Shottan-Bauman) ويعطى هذا التفاعل حامض الهيدروكلوريك كناتج ثانوي.

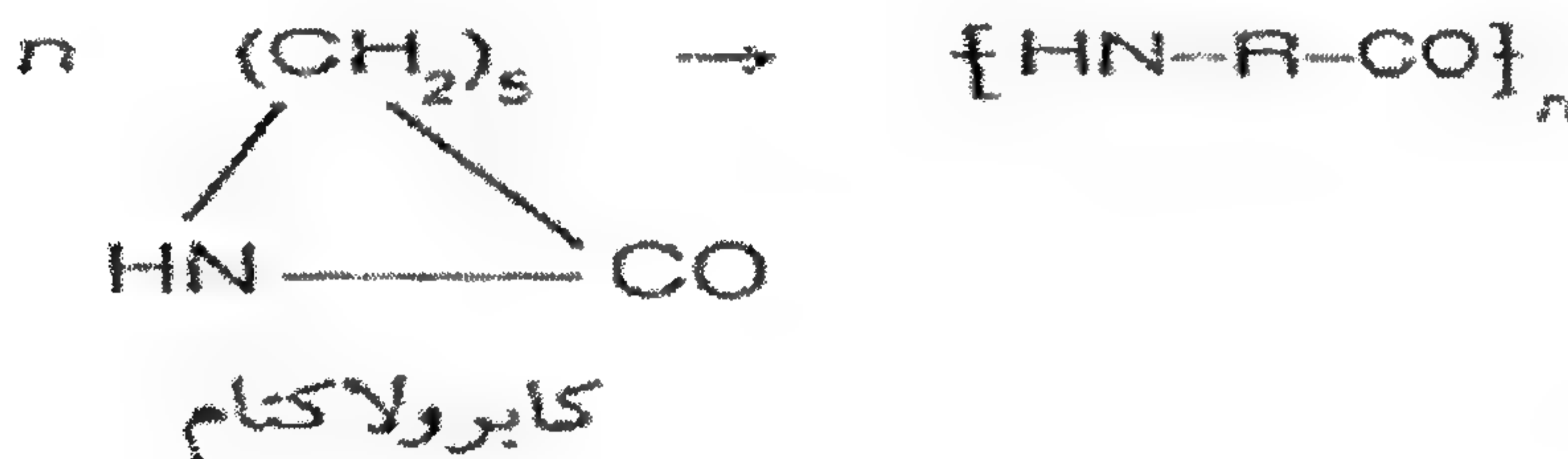


2 - تفاعل تكوين الأميد: يتم من خلال إحدى الطرق التالية:

أ- تكوين الأميد بالتفاعل المباشر بين حامض عضوي ثنائي الكربوكسيل مع الداي أمين، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



ب- إزالة عنصر الماء من الأحماض الأمينية، أو فتح حلقة لاكتام الأحماض الأمينية: كما يتمثل في تكوين بوليمر نايلون-6 من لاكتام حامض الكبرويك والمعروف بإسم الكابرولاكتام.



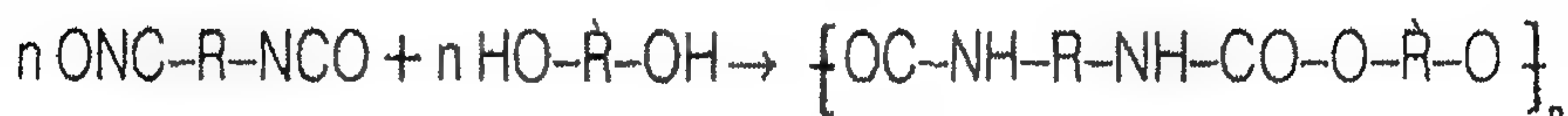
حيث أن: $(\text{CH}_2)_5 = \text{R}$

ج- تكوين الأميد بتفاعل شوتان - بومان: أي بتفاعل كلوريد الحامض الثنائي بدلاً من الحامض العضوي مع داي أمين:



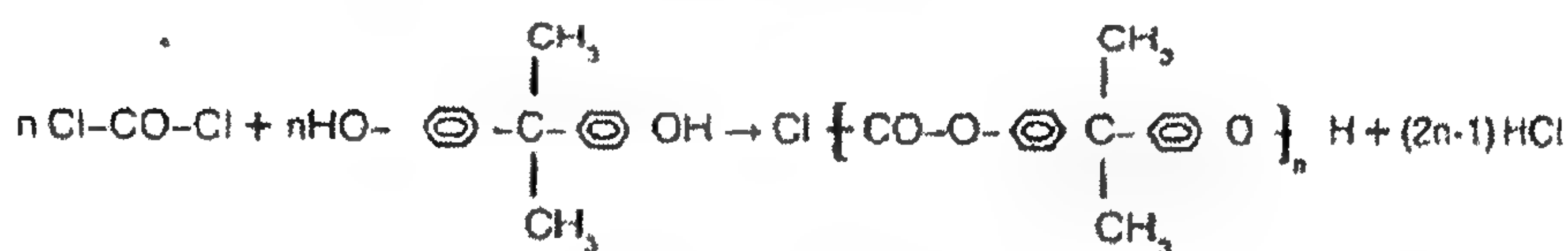
3 - تفاعل تكوين البولي يوريثان:

يتم ذلك بتفاعل الدايل مع داي ايزوسيانات diisocyanate



4 - تفاعل تكوين الكربونات: مثال ذلك تكوين بوليمر البولي كربونات التجارى

بتفاعل الفوسجين مع مركب بس فينول (أ) bisphenol:



مثال لبوليمرات البولى أميد (بوليمرات النايلون): يتكون بوليمر البولى هكساميثيلين

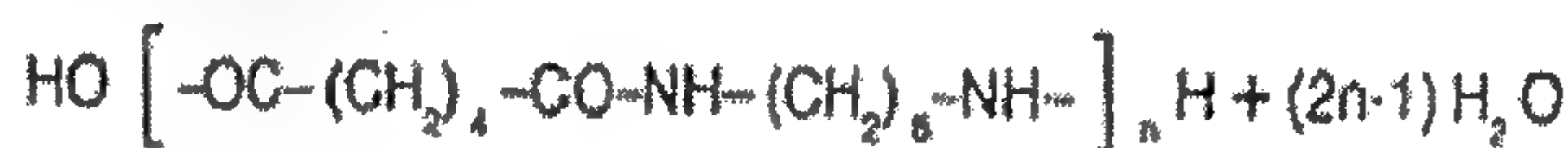
أديو أميد polyhexamethylene adioamide وهو يعرف تجارياً بإسم نايلون 66-

نتيجة تفاعل جزيئات مونومير حامض الأدييك مع جزيئات مونومير هكساميثيلين داي

أمين . وتتكون سلسلة البوليمر و هو عبارة عن بولى أميد بعد نزع الماء منه كالآتى:



هكساميثيلين داي أمين حمض الإديك



نايلون (٦٦)

وينتمى بوليمر نايلون - 66 إلى مجموعة كبيرة من بوليمرات النايلون التى تنتج

من بلمرة حامض عضوى ثنائى الكربوكسيل مع داي أمين ، وطبقاً لعدد ذرات الكربون

التي يحتويها كل من الأمين والحامض يتحدد الرقم الذى يكتب بجوار اسم النايلون ، على

سبيل المثال ، فى حالة نايلون - 66 فإن الرقم الأول 6 يدل على عدد ذرات الكربون الستة

الموجودة فى الداي أمين ، ويدل الرقم 6 الثانى على اليمين على عدد ذرات الكربون الستة

الموجودة في حامض الأديبيك ، ولذلك فهناك نايلون - 6 ونايلون - 11 ونايلون 615 وهكذا طبقاً لعدد ذرات الكربون في المونوميرات المختلفة.

ثانياً: بوليمرات الأضافة؛ فاعلية المونومير؛

يتميز المونومير الذى يصلح لتكوين البوليمرات المعروفة بإسم بوليمرات الأضافة بالخصائص التركيبية الآتية:

يكون جزيء المونومير محتوياً على رابطة مزدوجة من فصيلة الهيدروكربونات الغير مشبعة المعروفة بإسم الأوليفينات مثل مركبات الأيثيلين ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) والبروبيلين ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) والاستيرين. مركب حلقى يتكون من حلقة غير متجانسة مثل حلقة اللاكتونات واللاكتامات والأثيرات الحلقية.

أنواع عوامل بدء التفاعل التى يتم بها تكوين بوليمرات الأضافة؛

فى تفاعلات الأضافة للمركبات التى تحتوى على الرابطة المزدوجة: وهى مركبات الأوليفينات (الأيثيلين ومشتقات الأيثيلين المعروفة بإسم مركبات الفينيل Vinyl compounds).

ويتم التفاعل فى وجود عوامل بدء التفاعل التالية:

(أ) الجذور الحرة: تنتج من تكسير مركبات البيروكسيدات مثل مركب بيروكسيد البنزويل.

(ب) الأيونات الموجبة: تنتج من بروتون الأحماض المعدنية مثل حامض الهيدروكلوريك ، أو من أحماض لويس مثل ثلاثى كلوريد الألومونيوم وتراى فلوريد البورون (فى وجود الماء) لتعطى البروتون .

(ج) الأيونات السالبة: يمكن الحصول عليها من تأين الأميد مثل مركب أميد البوتاسيوم حيث أن أنيون الأميد هو الذى يبدأ تفاعل البلمرة .

(د) استخدام عوامل بدء التفاعل غير المتجانسة: مثل العامل الحفاز المعروف بإسم زيجلر - ناتا (Zeigler-Nata) وهو مكون من خليط من المركبات الآتية:

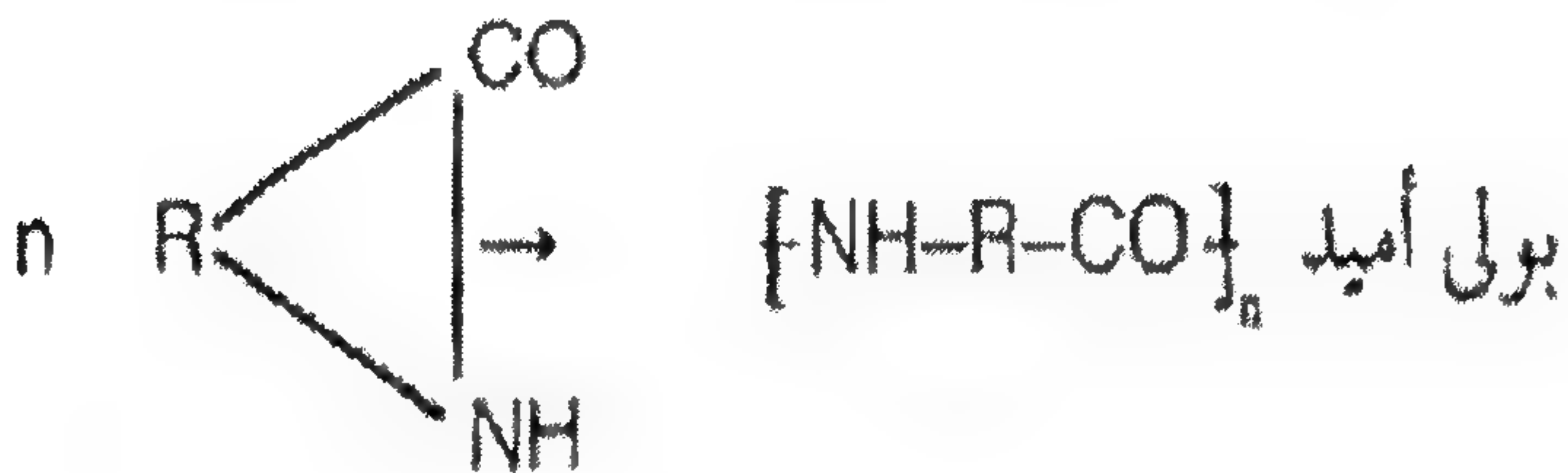
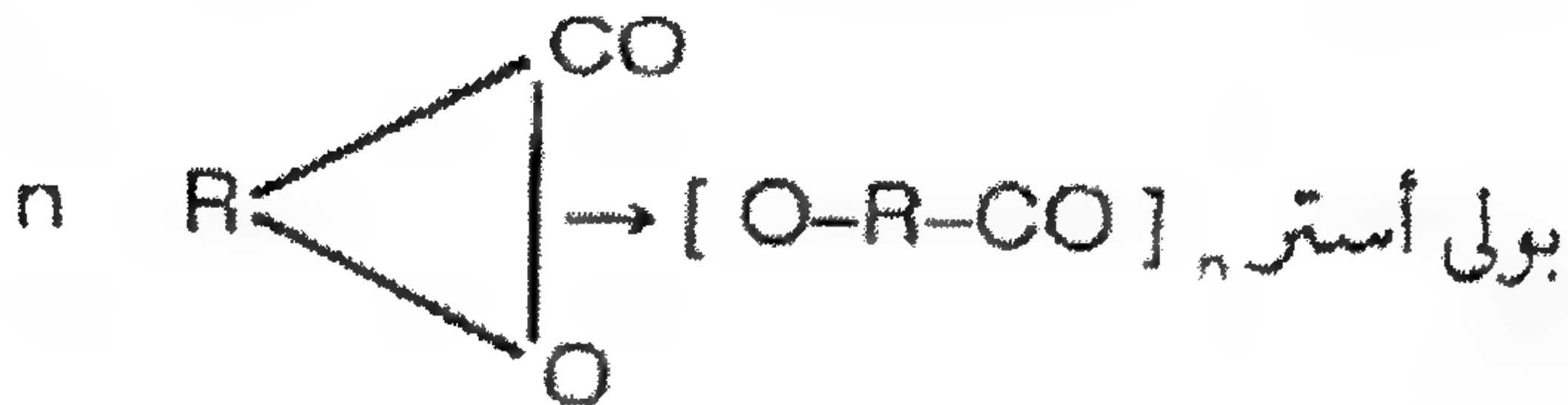
أ- الكيلات الفلزات مثل تراى ايثيل الومونيوم $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

ب- هاليدات الفلزات مثل رباعي كلورو التيتانيوم $TiCl_4$

2 - تفاعلات فتح المركبات الحلقية غير المتجانسة:

Heterocyclic compounds: مثل حلقات اللاكتون واللاكتام ومركبات

الأبشيرات الحلقية.



ويستخدم فى عمليات بلمرة الحلقات الغير متجانسة المواد الحفازة الأيونية، ولا تصلح الجذور الحرة ولا العوامل الحفازة غير المتجانسة (زيجلر - ناتا) لبلمرة هذه الحلقات. وبذلك يمكن القول أن العوامل الحفازة الأيونية هى أكثر شيوعاً فى الاستخدام عن الجذور الحرة.

جدول رقم (14)

بعض مونوميرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البولييمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.

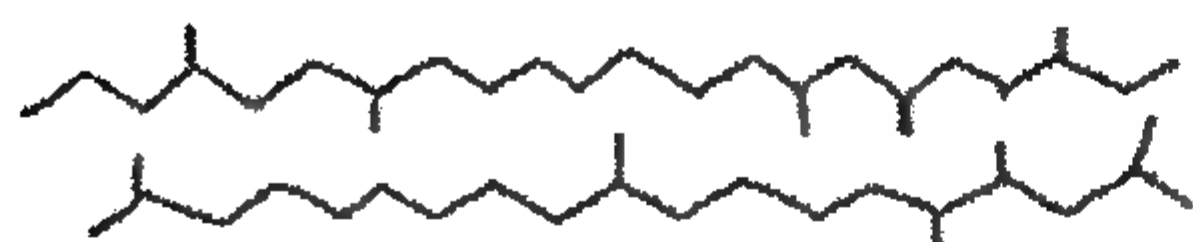
عوامل حفازة غير متجانسة.	عوامل حفازة متجانسة			الصيغة التركيبية	العدد
	انيونات	كاتيونات	جذور حرة		
+	+	-	+	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	الأيثيلين
+	-	-	-	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	البروبيلين

+	-	-	-	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	البوتين
-	+	-	-	$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ايزوبوتين
+	-	+	+	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	3.1 - بيوتادين
+	-	+	+	$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ايزوبرين
+	-	+	+	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	كلوريد الفينيل
-	-	+	+	$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	كلوريد الفينيلين
+	-	-	+	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	تترافلورو ايثيلين
+	+	-	-	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	فينيل اثير
+	-	+	+	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	ميثيل أكريلات
+	-	+	+	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	اكريلونتريل
+	+	+	+	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	السترين
+ يصلح - لا يصلح					

ثالثاً: تكوين البوليمرات المتشابكة في الثلاثة أبعاد:

أ- البوليمرات الطولية (الخطية): تتكون البوليمرات التي تم ذكرها سابقاً نتيجة تفاعل المونوميرات التي تحمل مجموعتين فعاليتين على طرفي جزيئتهما، كما في حالات بوليمرات التكثيف مثل البولي أستر والبولي أميد، وكذلك في حالة مشتقات الفينيل التي تحمل رابطة مزدوجة. وتنمو البوليمرات الناتجة من هذه المونوميرات خطياً (أي في بعد واحد فقط)، وفي بعض الأحوال تحدث بعض التفرعات الجانبية من السلسلة وتظل هذه البوليمرات ممتدة في البعدين وليس في الثلاثة أبعاد، وذلك

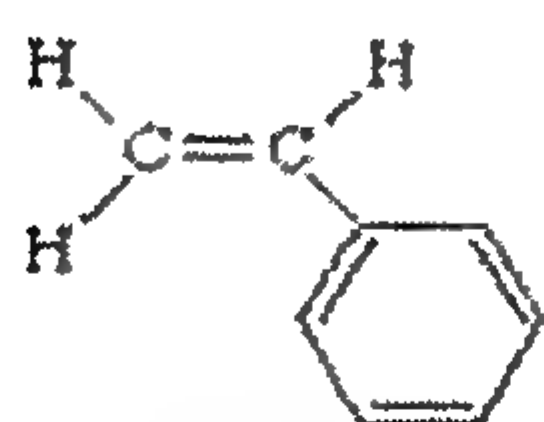
نظراً لعدم تشابك الفرعات من سلسلة مع تفرعات مجاورة بروابط تساهمية.



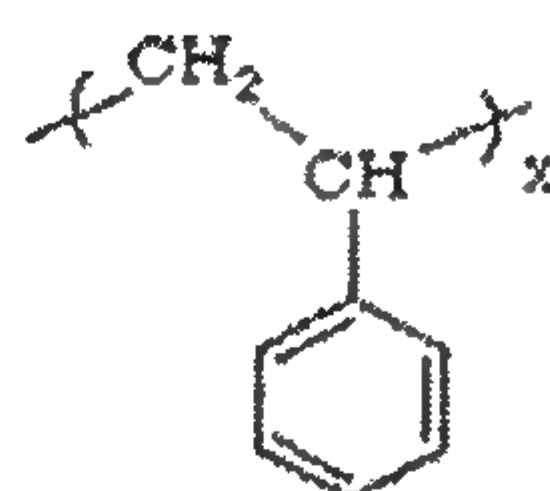
في بعدين



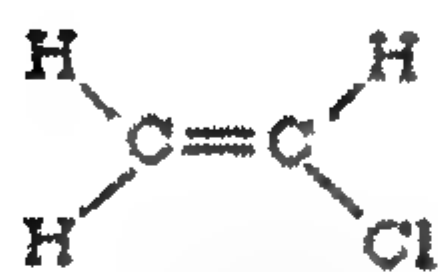
في بعد واحد



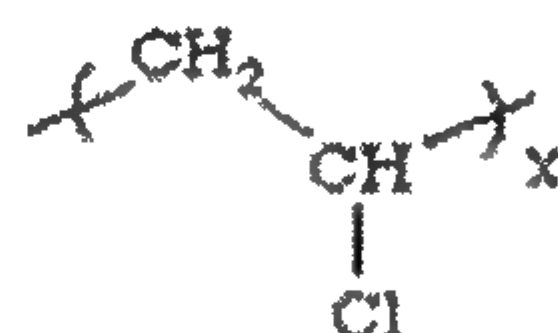
styrene



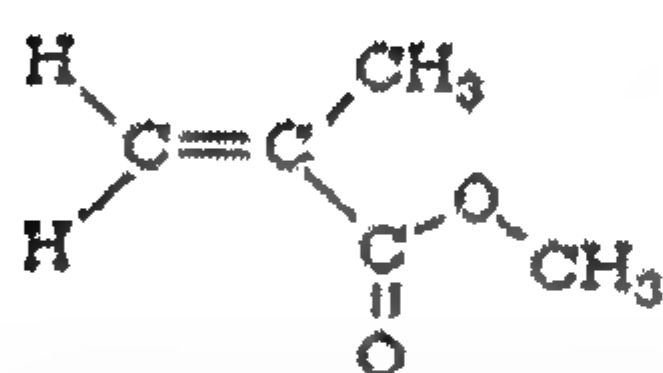
polystyrene (Styrofoam)



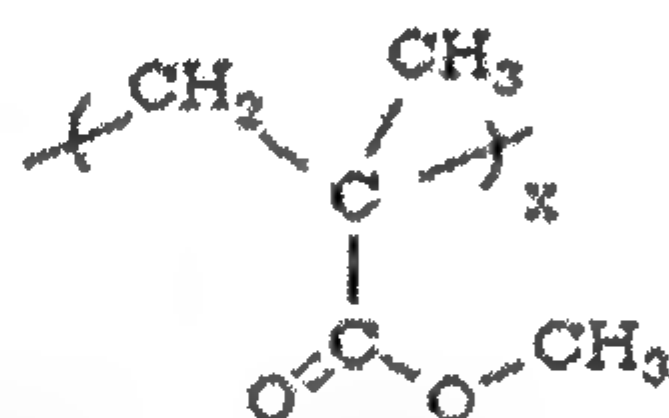
vinyl chloride



polyvinyl chloride (PVC)



methyl methacrylate (MMA)

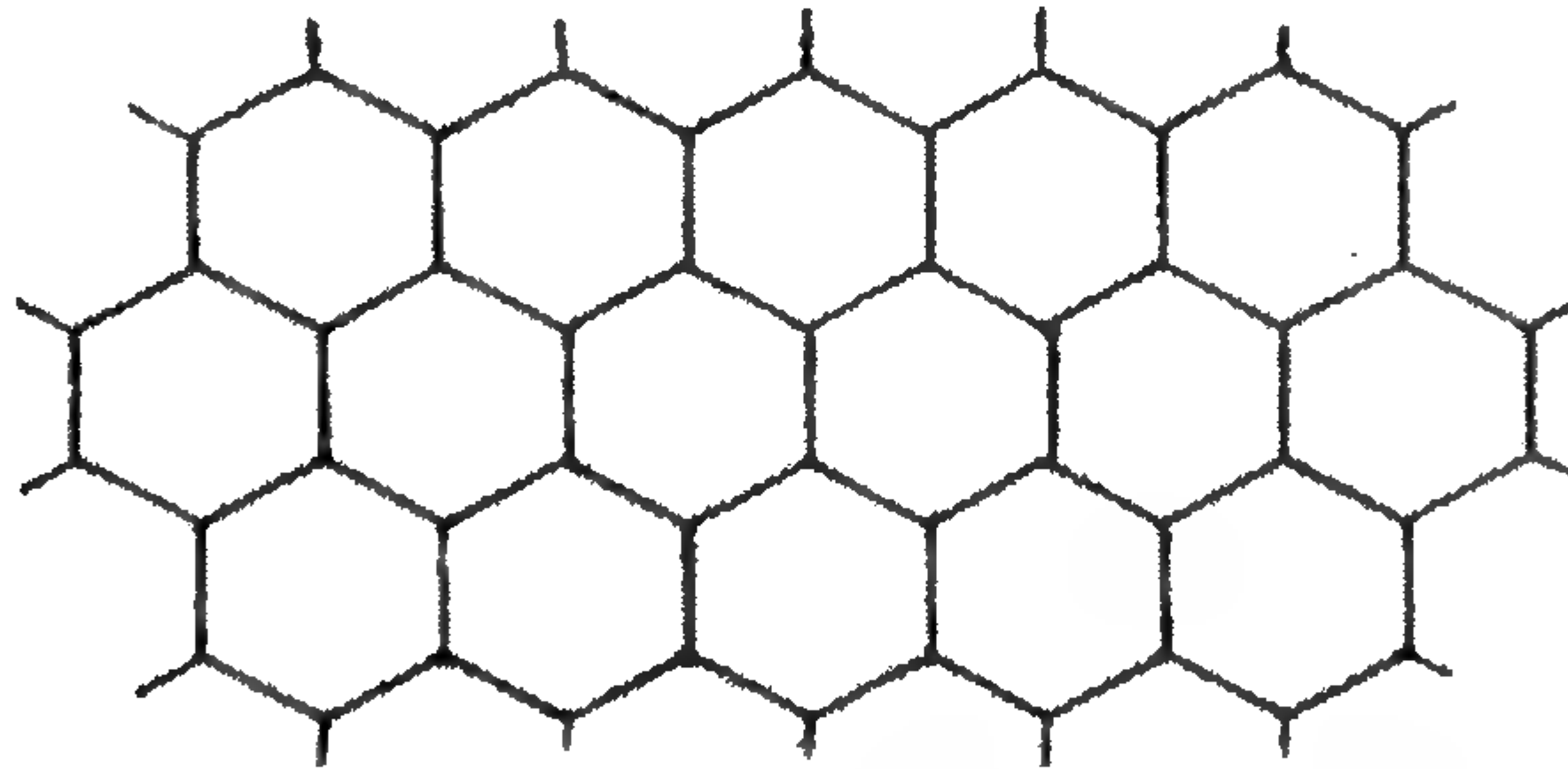


PMMA (Plexiglas, Lucite)

أمثلة لبوليمرات خطية بالإضافة

ونظراً لامتداد البوليمر طولياً فقط فإن السلاسل المجاورة ترتبط مع بعضها بقوى الجذب الثانوية الطبيعية (وليس بروابط تساهمية)، ولذلك فعند تسخين هذه البوليمرات تتغلب الطاقة الحرارية على قوى الجذب الطبيعية الضعيفة عند درجة حرارة منخفضة لا تسبب إتلاف البوليمر، ولكن يحدث انزلاق لسلاسل البوليمر على بعضها نتيجة لفقد قوى الجذب، وبذلك يتم صهر وإسالة هذه البوليمرات الطولية (الخطية)، ولهذا السبب توصف هذه البوليمرات بأنها بوليمرات متلينة بالحرارة thermoplastic، وهي أساس كل البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية مثل بوليمرات النايلون والبولي استر والبولي إيثيلين.

ب-البوليمرات التي يمتد تركيبها في الثلاثة أبعاد: يتميز البوليمر الذي يدخل في عملية البلمرة بأنه يحمل أكثر من مجموعتين فعاليتين وهو ما يطلق عليه عديد التفاعلية multifunctional، ويعمل ذلك على جعل البوليمر الناتج ينمو ويتفرع في الأبعاد الثلاثة، لأن التفرعات في هذه الحالة تتشابك مع بعضها بروابط تساهمية وتكون ما يعرف بالشكل التركيبي الشبكي في الأبعاد الثلاثة، وهذه البوليمرات نظراً لتشابكها وتماسكها لا تسيل بالحرارة ولا تنصهر ويطلق عليها أسم البوليمرات المستقرة بالحرارة thermoset. ومن أمثلة البوليمرات التي تنمو في الأبعاد الثلاثة: بوليمرات الفينول فورمالدهيد/ بوليمرات اليوريا فورمالدهيد/ بوليمرات الداى فينيل بنزين/ بوليمرات المطاط المفلكن/ بوليمرات الجليسرين مع حامض الفيثاليك.



شبكة في الثلاثة - أبعاد

رابعاً: البلمرة المختلطة (المركبة) Copolymerization؛

تعنى البلمرة المختلطة عملية بلمرة مونوميرين مختلفين أو أكثر بطريقة البلمرة بالإضافة، ويسمى البوليمر الناتج بالبوليمر المختلط (المركب) copolymer وذلك بالمقارنة بالبوليمر العادى.

أنواع البوليمرات المختلطة؛

- 1 -البوليمرات المختلطة في سلسلة مستقيمة بدون تفرعات: وبها الأنواع التالية:
 - أ- النوع الأول: يترابط المونوميرين المختلفين (A،B) في سلسلة طويلة بحيث يحدث تبادل المونوميران تبادلاً تاماً، ويسمى البوليمر المختلط Alternate

ويمكن تمثيلة كالآتي: $-(A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B)-$

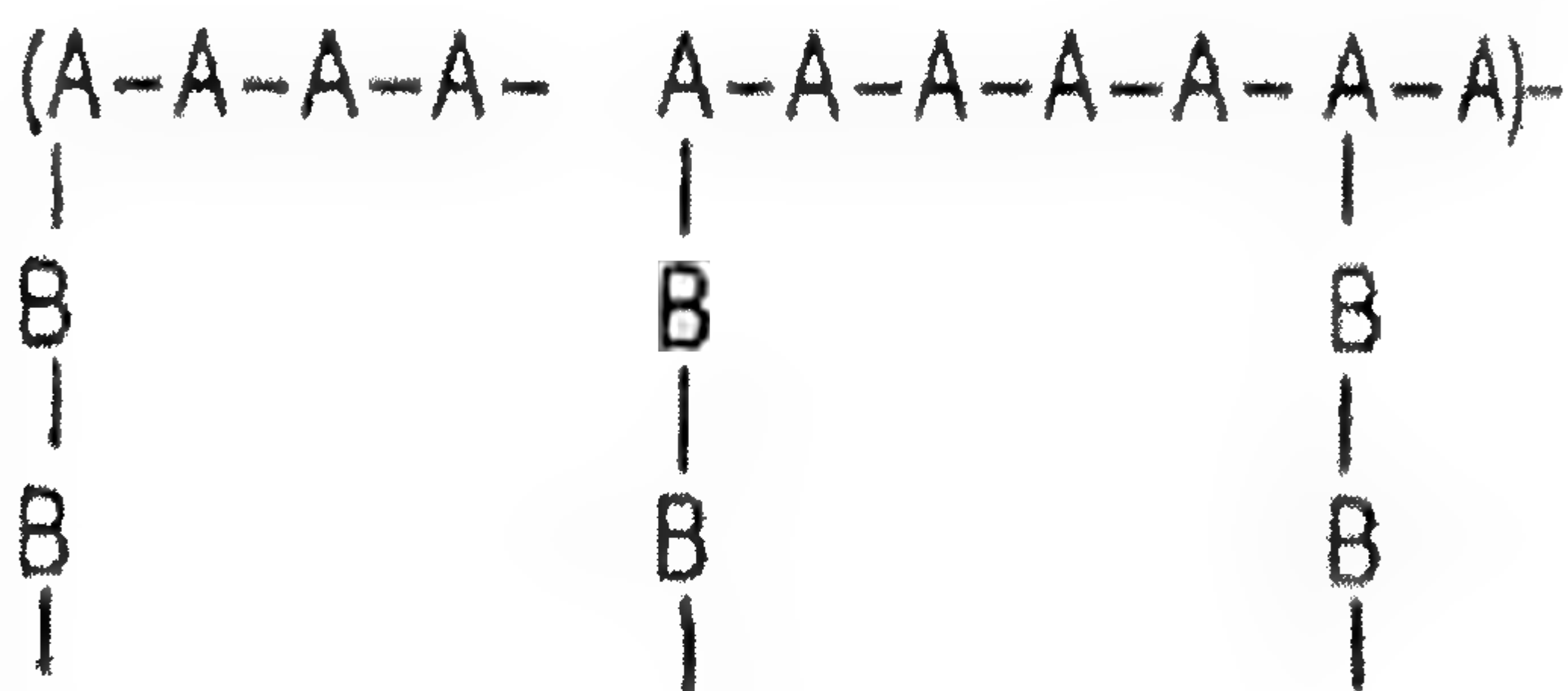
ب- النوع الثاني: تتكون السلسلة من تبادل مجموعات من كل مونومير ويسمى البوليمر المختلط في هذه الحالة، بالبوليمر المختلط ذو المجموعات المتبادلة

-(A-A-A-A-A-B-B-B-B-B)- ويمثل كالآتي: (block copolymer)

ج- النوع الثالث: تتكون السلسلة من تبادل المونوميرين بطريقة غير منظمة وعشوائية، ويسمى البوليمر المختلط باسم البوليمر المختلط العشوائي (ra-)

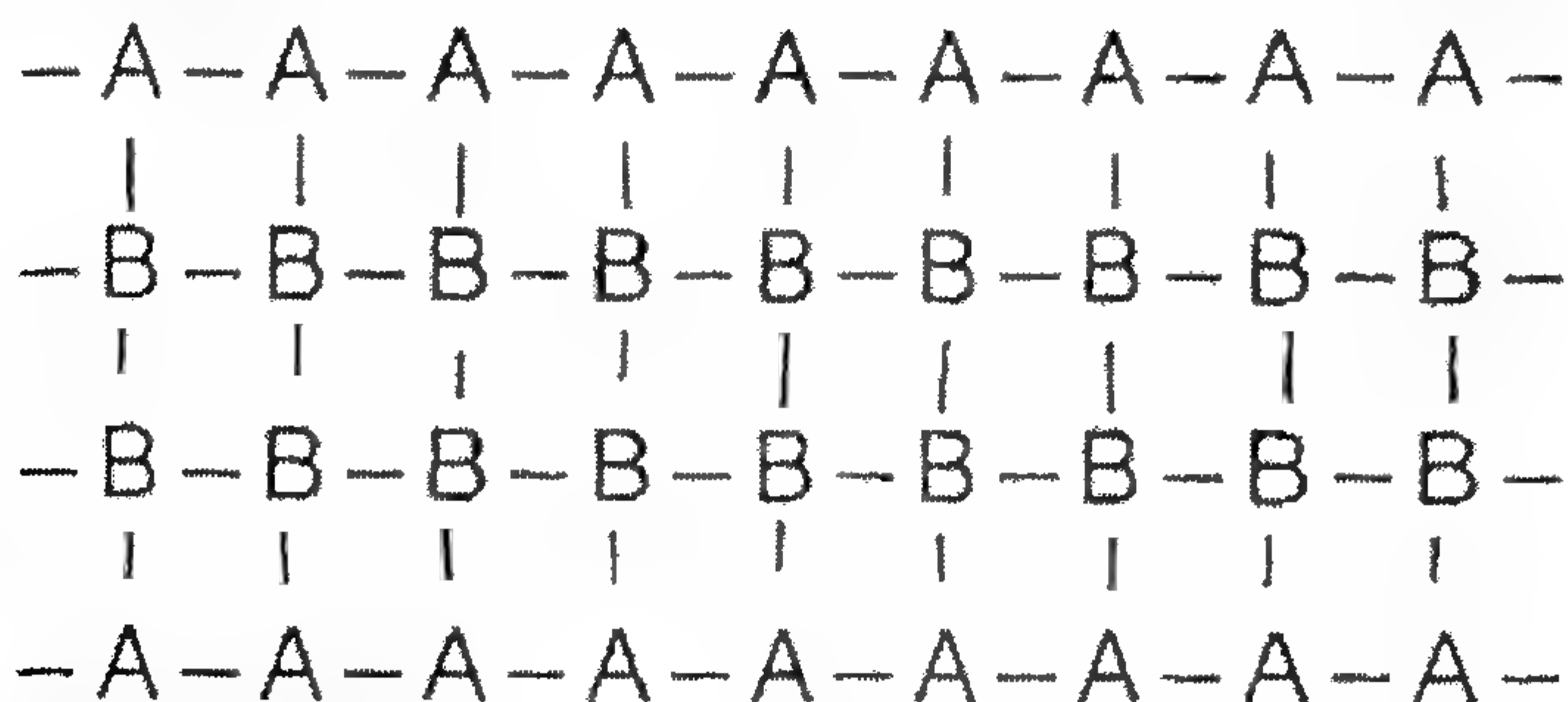
dom polymer)) ويمثل كالتالي: $-(A-B-A-A-B-B-B-A)-$

2- البوليمرات المختلطة في سلسلة متفرعة ثنائية الأبعاد: وهي البوليمرات المختلطة بأشتباك (تطعيم)، ونجد في هذه البوليمرات المختلطة أن هناك سلسلة من وحدات أحد المونوميرين يشتبك بها عند نقاط معينة، سلاسل من وحدات المونومير الأخرى ويمكن تمثيلها كما يأتي:



3 - البولي ميرات المختلطة ثلاثية الأبعاد بشكل السلم: Ladder copolymer:

تتكون هذه البوليمرات المختلطة من سلسلتين متوازيتين من أحد المونوميرين وتترابط هاتان السلسلتان عند اماكن معينة بسلاسل قصيرة من المونومير الآخر مكونة حلقات مثل حلقات السلم. ويمثل المخطط التالي بوليمر مختلط على صورة شبكة ثلاثية الأبعاد:



جدول رقم (15) أمثلة لبوليمرات متلينة بالحرارة:

اسم البوليمر	اسم المونومير الأول
بولي ايثيلين	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
بولي بروبيلين	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
بولي ستيرين	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ستيرين
بولي كلوريد الفينيل	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
بولي ميثيل أكريلات	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ميثيل أكريلات
بولي ميثيل ميثا أكريلات	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ ميثيل ميثا أكريلات
بولي اكريلو نيتريل	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
بولي تترافلوروايثيلين (تفلون)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
بولي اسيتال (بولي فورمالدهيد)	$\text{CH}_2=\text{O}$
بولي هكساميثيلين	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$
بولي ايثيلين تير فيثالات	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
بولي كابرا أميد (نايلون 6)	$\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_5$ كابرولاكتام



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \text{C} \end{array}$ <p>ایبی کلوهیدرین</p>	بولیمر الأیوکسی
$\text{Cl} - \text{CO} - \text{Cl}$ <p>فوسجین</p>	بولی کربونات
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} - \text{Si} - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>دای میثیل سیلان</p>	بولی سلیکون
$\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{R} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$ <p>دای ایزوسیانات</p>	بولی یوریتان



الفصل السادس

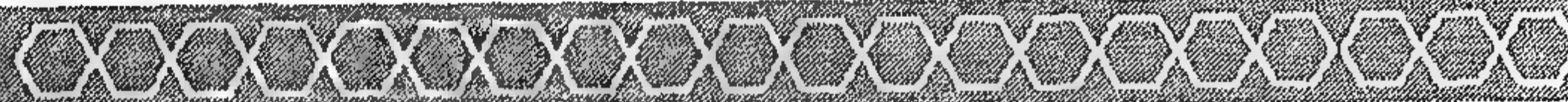
البلمرة التكثيفية

تنشأ بوليمرات التكثيف من بلمرة مونومير واحد أو أكثر، بشرط أن يحتوى كل مونومير على مجموعتين فعاليتين فى حالة تحضير البوليمرات الخطية، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة. وفى حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونومير مع بعضها لتكوين الداى مير، والتراى مير، والتترامير00 وهكذا. أى أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولى من التفاعل مؤلفاً جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك فى المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية عالية الوزن الجزيئى. وتتماز هذه البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجموعات رابطة بين الوحدات التركيبية. ويعتبر هذا الاختلاف جوهرى بين بوليمرات الأضافة والبوليمرات التكثيفية.

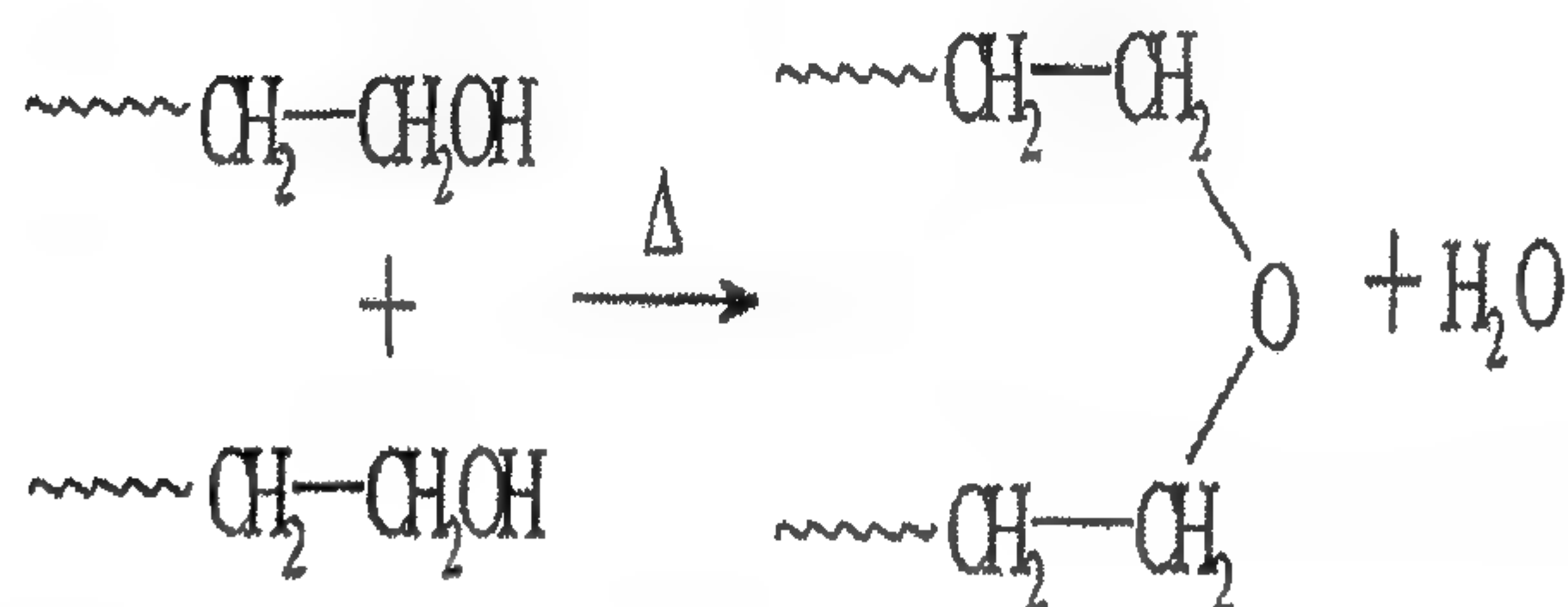
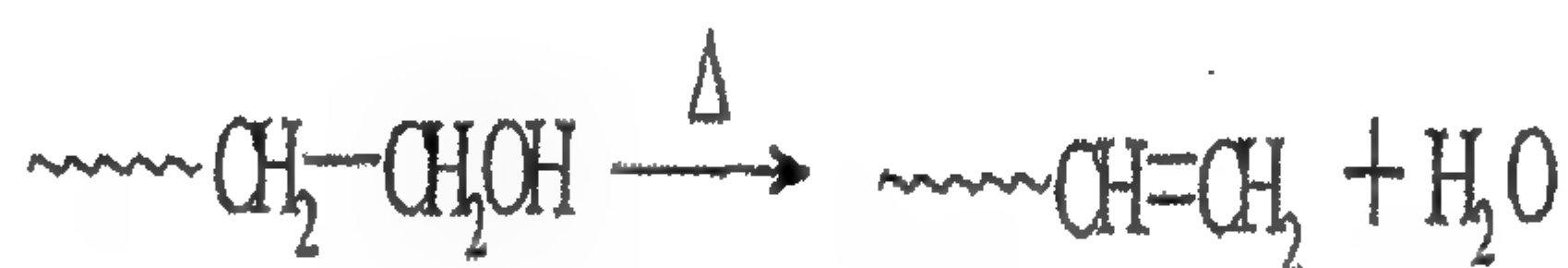
جدول رقم (16) المجموعات الرابطة لبعض البوليمرات.

اسم البوليمر	التركيب الكيميائى للوحدة المتكررة	المجموعة الرابطة
بولى استر	$\text{HO} \left(\text{OC}-\text{R}-\text{CCOOR}'-\text{O} \right)_n \text{H}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$
بولى كربونات	$\left(\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}- \right)_n$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$
بولى اميد	$\text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{H}(\text{NR}-\text{N}-\text{C}-\text{R}'-\text{C}-)_n \text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{H}-\text{N}-\text{C}- \end{array}$

المجموعة الرابطة	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	اسم البوليمر
$-O-$	$(R-O)_n$	بولي اثير
$\begin{array}{c} H \\ \\ -O-C-O \\ \\ R \end{array}$	$\left(-O-\begin{array}{c} H \\ \\ C \\ \\ R \end{array}-O \right)_n$	بولي اسيتال
$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-C-NH- \end{array}$	$H (OR - OC(=O) - NH - R' -)_n NCO$	بولي يوريثان
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH- \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ C-NH \end{array} \right)_n$	بولي يوريا
$-C-O-C-$	$\left[C_6H_{10}O_4 - O \right]_n$	سليولوز
$-CH_2-$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ (CH_2-C_6H_3-CH_2)_n \\ \\ CH_2 \end{array}$	راتنجات الفينول فورمالدهيد
$-S-$	$(R-S)_n$	بولي كبريتيد
$-Si-O-$	$HO \left(\begin{array}{c} R \\ \\ Si-O \\ \\ R \end{array} \right)_n H$	بولي سيكلوكسان
$-N-CH_2-$	$\left(\begin{array}{c} -CH_2 \\ \\ CH_2-N-C(=O)-N-CH_2- \end{array} \right)_n$	راتنجات اليوريا فورمالدهيد



ولقد وجد أن الحركية التي تتم بها البلمرة التكثيفية تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد في وقت قصير جداً، وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئة البوليمرية لا تعاني أى تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية. وعلى ذلك، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحدث أى تغير في الوزن الجزيئى بعد أن يتكون البوليمر، بينما في البلمرة التكثيفية نجد أن جزيئة البوليمر تتكون من تفاعلات منفصلة، وتحدث معظم التفاعلات في المراحل الأخيرة فقط بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن، وبذلك فإن الوزن الجزيئى في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة (أى كلما زاد زمن البلمرة). وعند تحضير البولى استرات يخرج جزء من مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في الكحول في صورة ماء، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



تصنيف تفاعلات البلمرة التكثيفية

Classification of Condensation Polymerization Reactions

التفاعلات التي تحتوى ميكانيكية الأضافة إلى الكربونيل ثم الحذف:

يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الأضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر، وتلى ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسيط ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي:



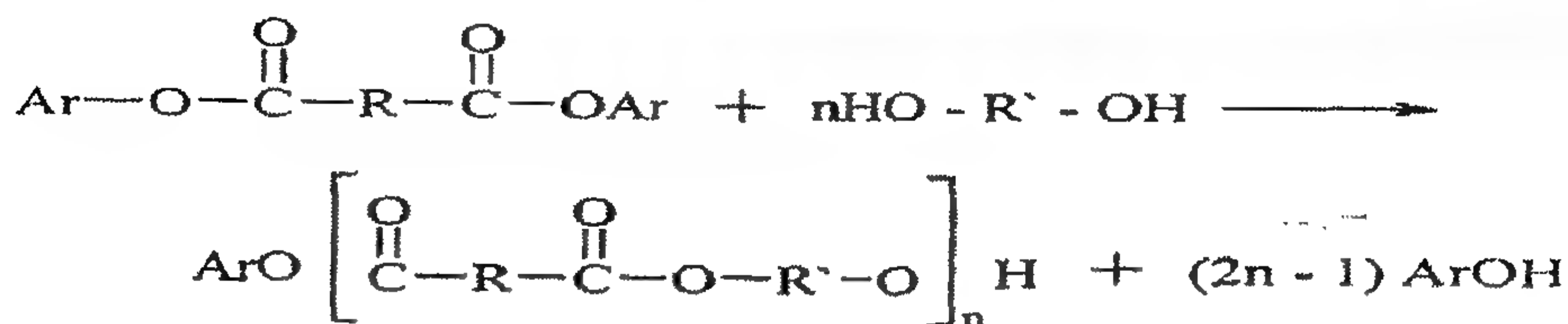
لتكوين البولي أميدات:

يمكن إسراع هذه التفاعلات بإستعمال بعض العوامل المساعدة مثل الأحماض القوية أو أملاحها. ويتم التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة حيث يتكون الماء كناتج ثانوى ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل.



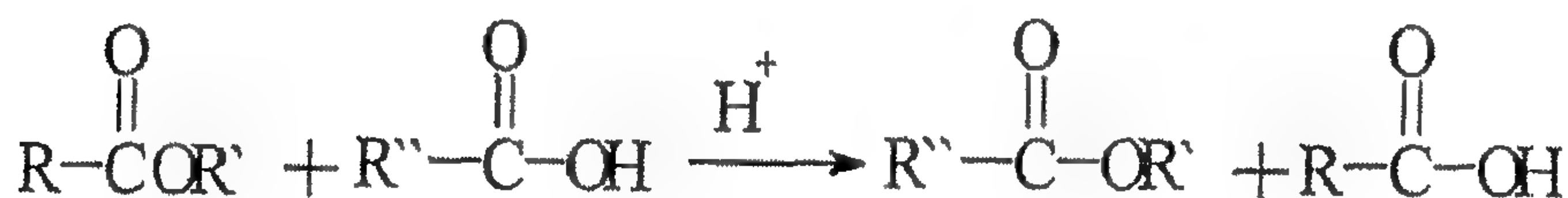
يتم هذا التفاعل عادة في وجود عامل مساعد حامضي أو قاعدي ، ومن القواعد

المستخدمة كعوامل مساعدة: $R-ONa$ ، $Mg(OR)_2$ ، PbO ، بورات الخارصين $Zn(BO_3)_2$ وغيرها من المركبات. ويسمى هذا التفاعل أحياناً بالتحلل الكحولي (Alcoholysis) أى تفاعل الكحول (يفضل الأليفاتي) مع الأستر (ذو جزء كحولي أروماتي) ، ويتم هذا النوع من التفاعل كما يلي:



ثالثاً: تبادل مجموعة الأسيل في الأسترات:

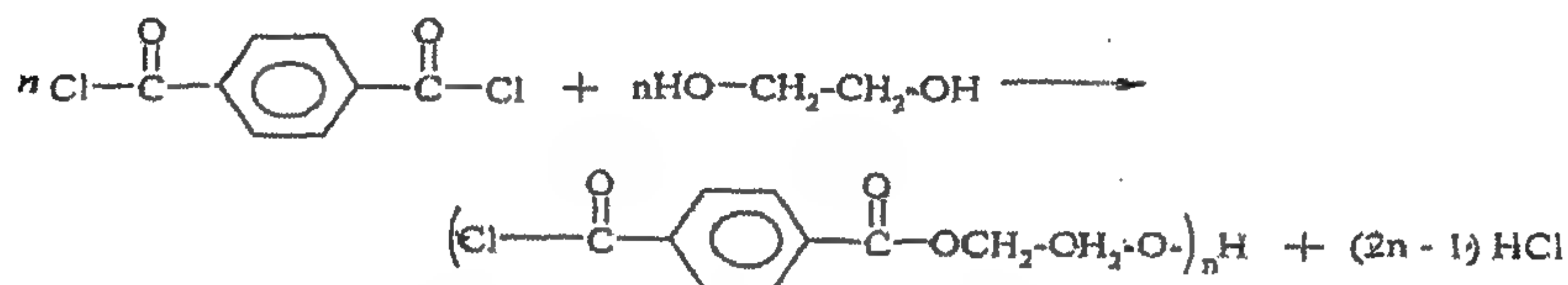
يتم هذا التفاعل عادة بين أستر وحامض كربوكسيلي في وجود عامل مساعد حامضي حيث يحدث تبادل بين مجموعة الأسيل (R-CO) العائد للأستر والحامض كما يلي:



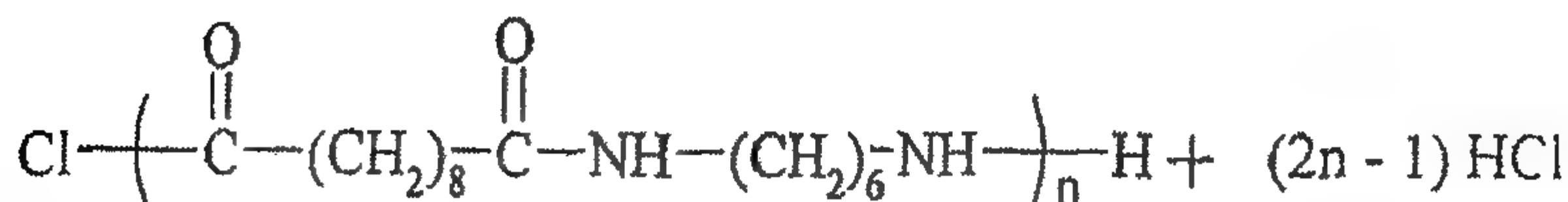
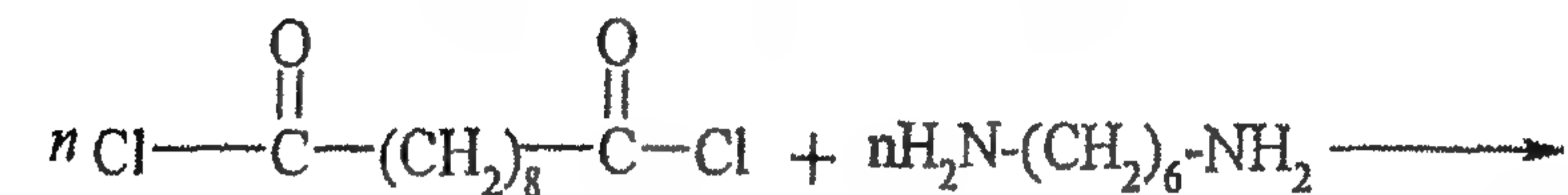
رابعاً: تفاعل الكلوريدات الحامضية والأحماض اللامائية:

Reactions of Acid Chlorides and Anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض، والأحماض اللامائية، بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الجليكولات أو المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أسترات أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات التالية:

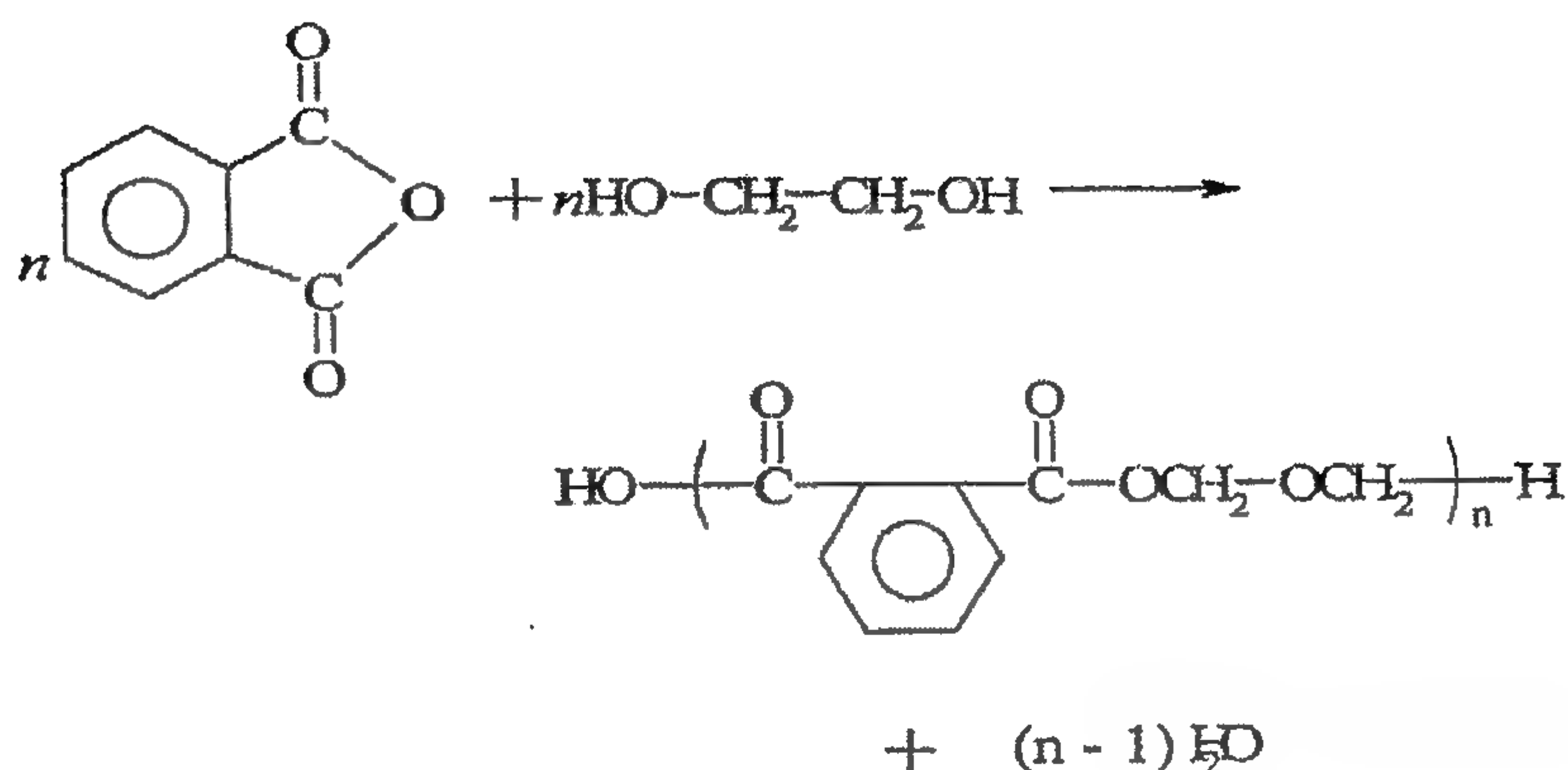


بولي (تيرفتالات الاثيلين)



نايلون 106

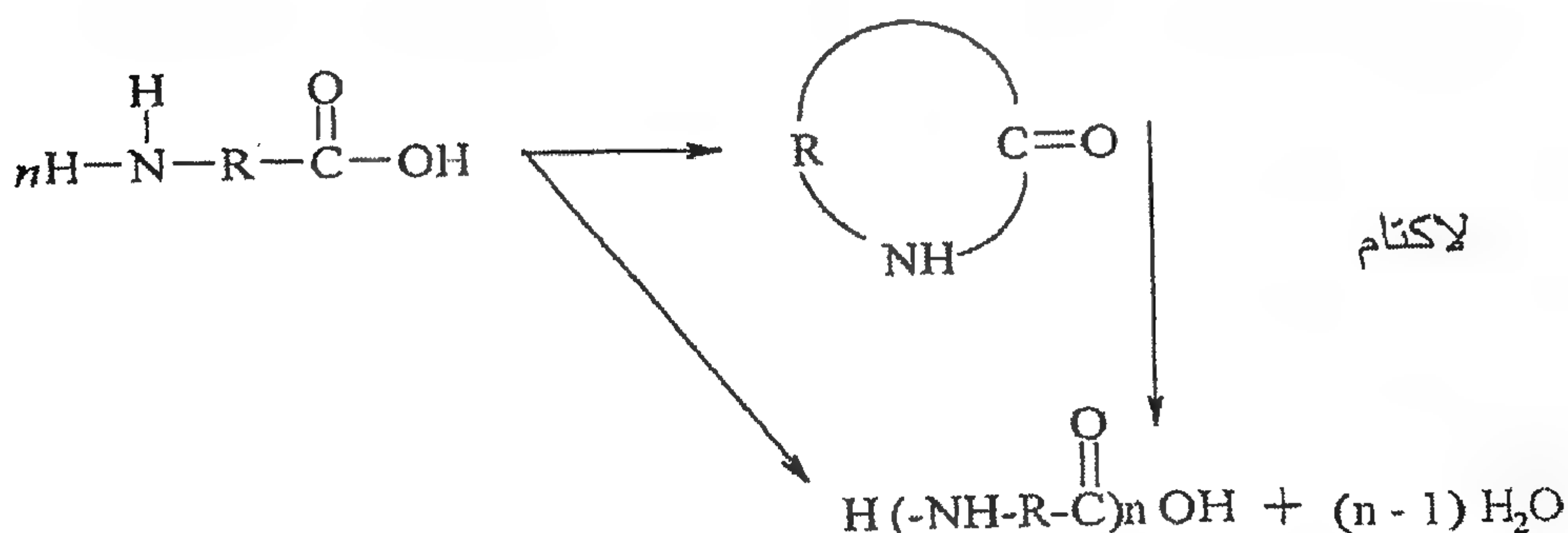
وتستعمل تفاعلات الأحماض مع الجليكولات بكثرة بغرض انتاج الراتنجات الألكيدية ، ومن أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفيثاليك اللامائي مع جلايكول الأيثيلين كما هو موضح كالتالى:

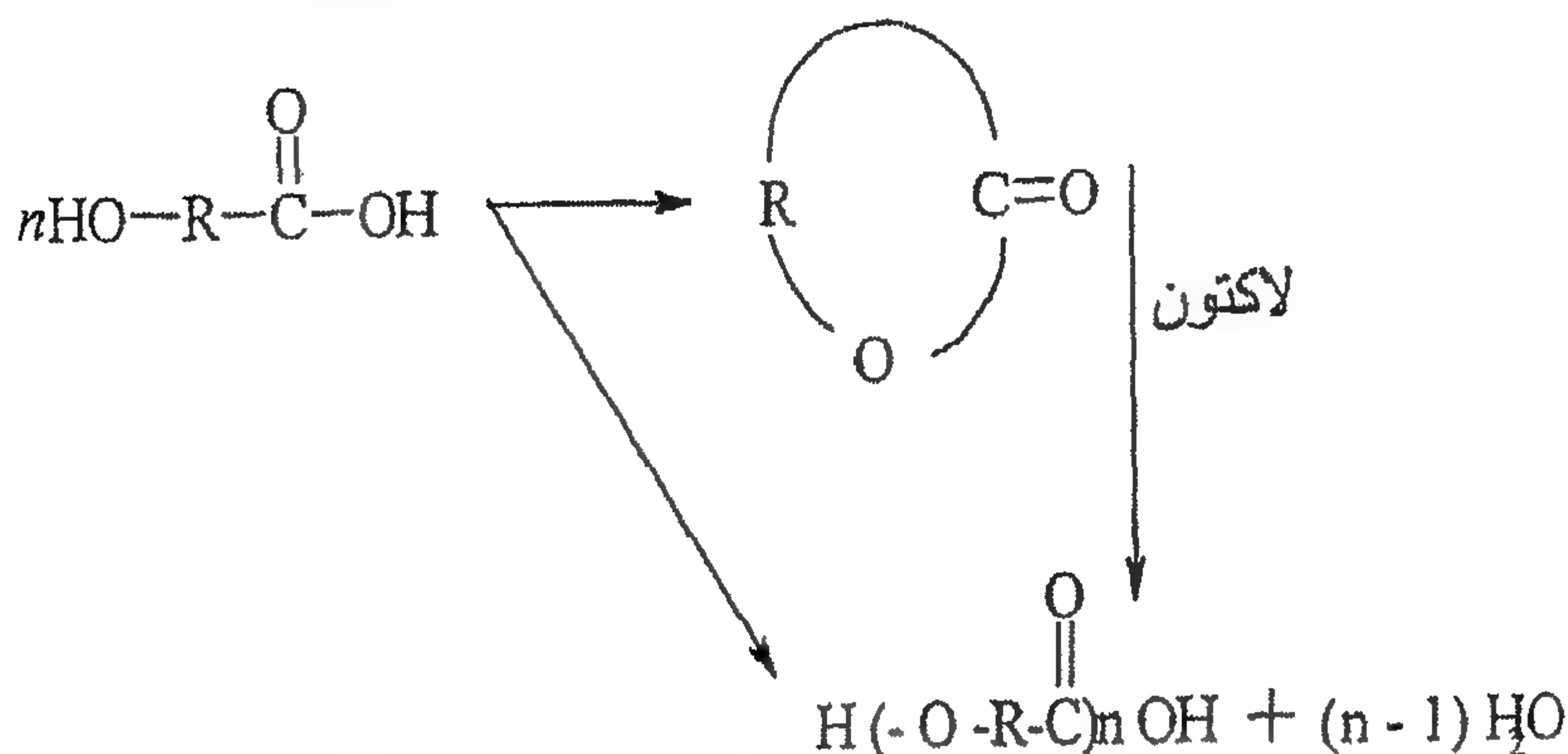


تفاعلات البلمرة التكثيفية

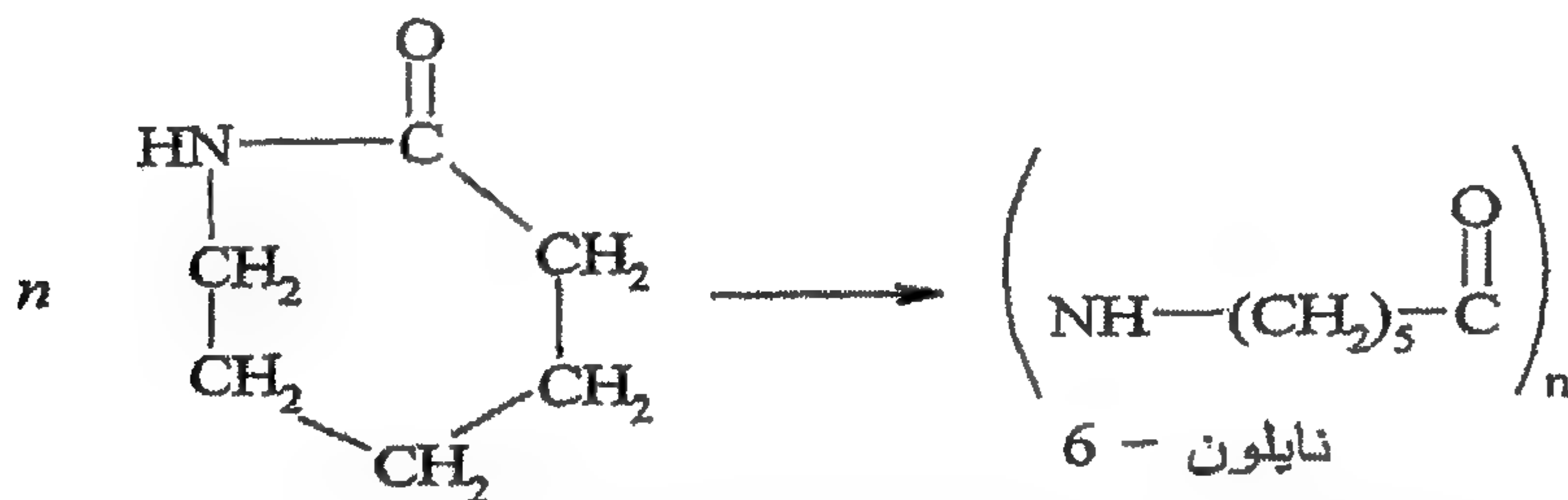
أ- تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقية إضافية إلى السلاسل المفتوحة؛
من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الأمينية ، وأحماض الهيدروكسى الكربوكسيلية والتي فى أماكنها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات اللاكتام lactam واللاكتون الحلقية على التوالى ، كما هو موضح فى التفاعلين الآتيين:

Reactions Involving the Formation of Cyclic Compounds Versus Polymeric Chains :



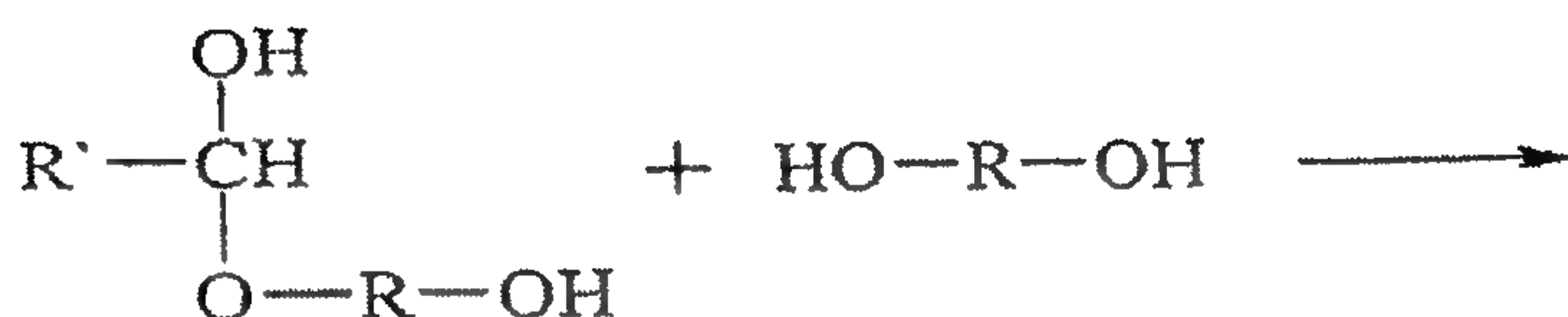
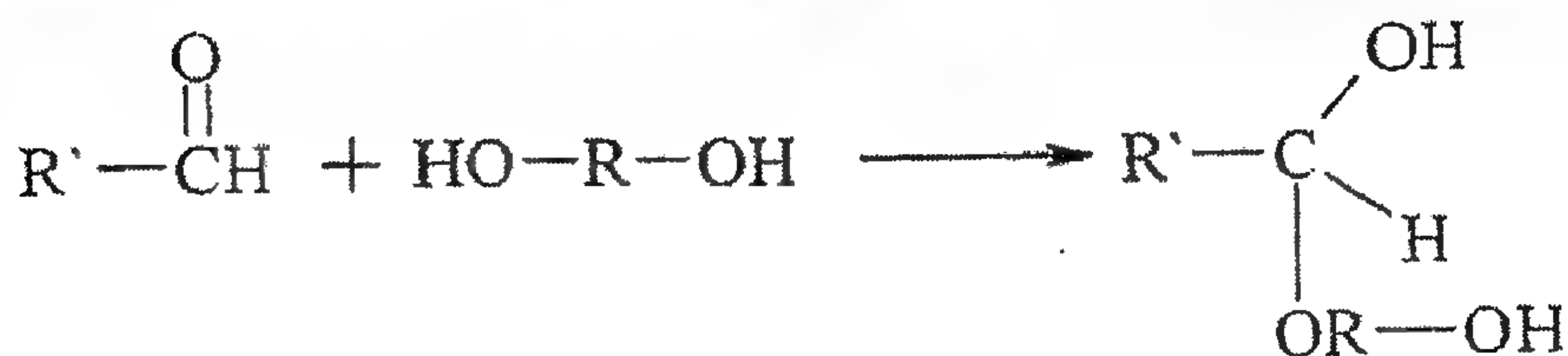


أما العامل الذي يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة، أي ثبات الحلقة وكذلك ظروف التفاعل. ويمكن تحويل المركبات الحلقية المتكونة إلى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة، كما هو الحال عند تحضير النايلون-6 من الكابرولاكتام:



2 - تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الأضافة ثم التعويض؛

أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الألدهيدات مع الكحولات، وهي تتم في خطوتين هما خطوة الأضافة إلى الرابطة المزدوجة في مجموعة الكربونيل، ثم تتبعها خطوة التعويض (الاستبدال). ويستخدم هذا النوع من التفاعل لتحضير بعض البوليمرات مثل البولي أسيتالات، وراتنجات الميلامين - فورمالدهيد، وراتنجات الفينول - فورمالدهيد، وراتنجات اليوريا - فورمالدهيد. ويمكن توضيح خطوتي الأضافة والاستبدال في المعادلات التالية لتحضير البولي أسيتال:

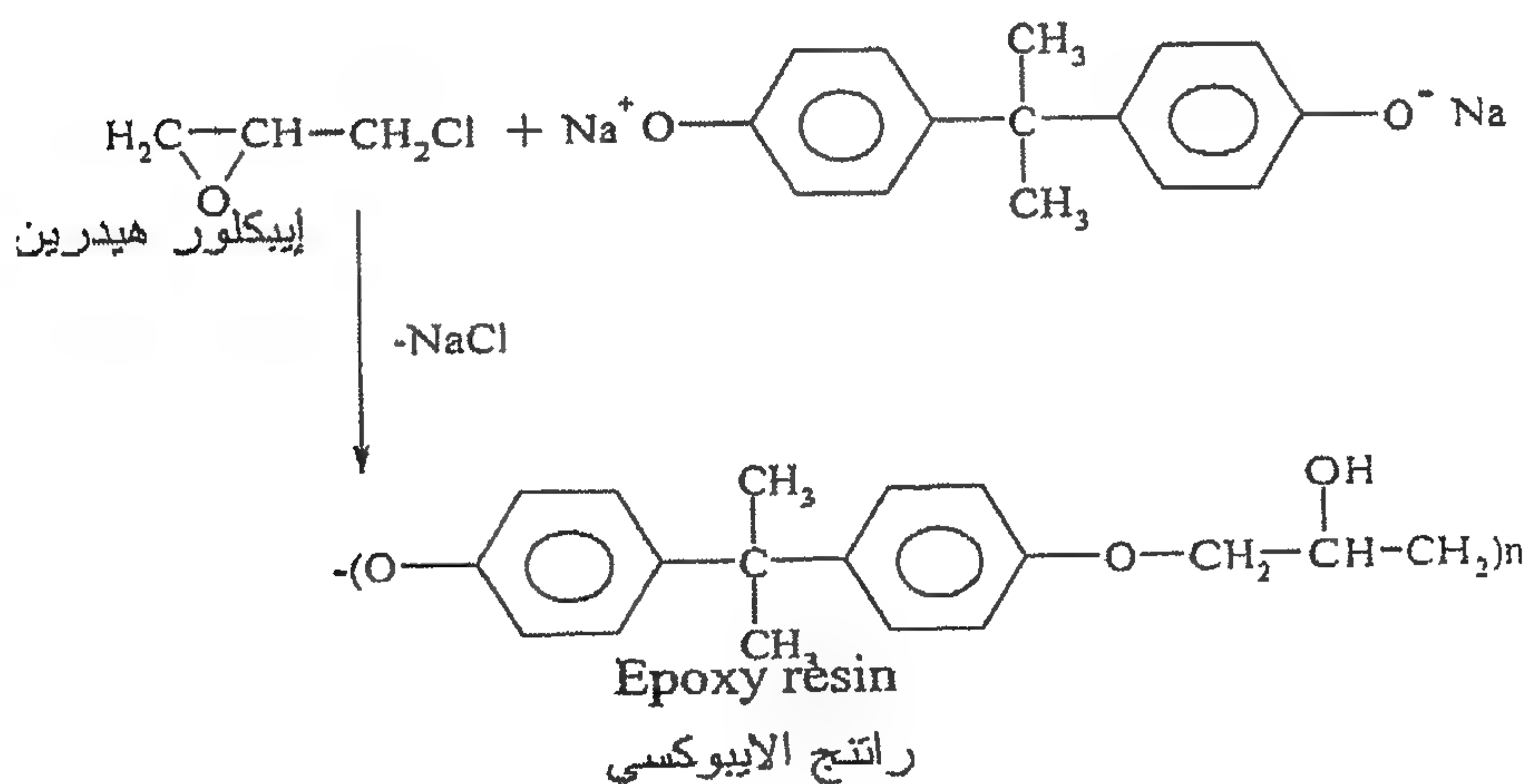


بولي اسيتال Poly acetal

3 - تفاعلات الاستبدال النيوكلوفيلية :

Nucleophilic Substitution Reactions

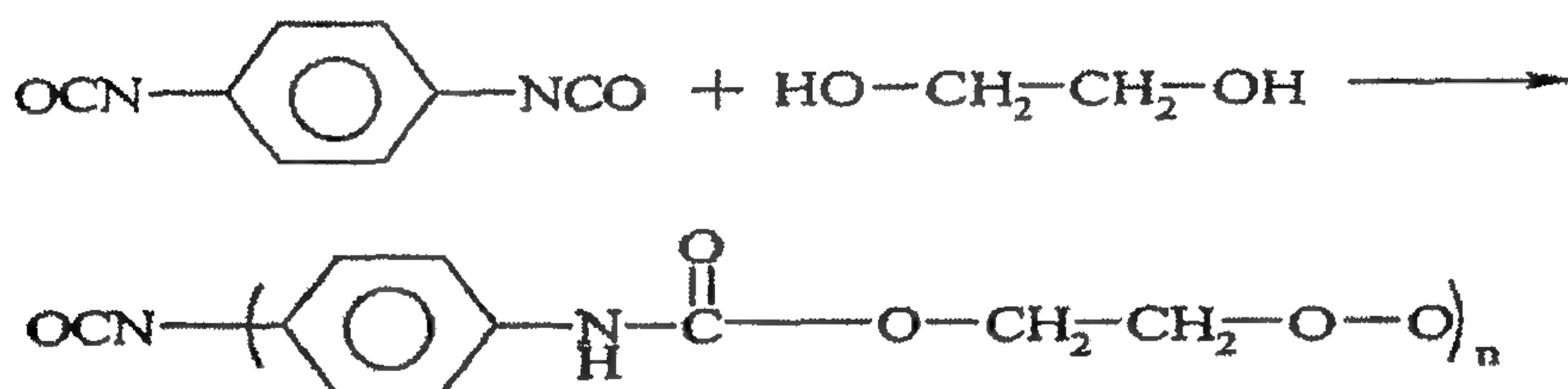
تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات أهمها راتنجات الأيبوكسي حيث تحضر من الأيبوكسيدات في وجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس :





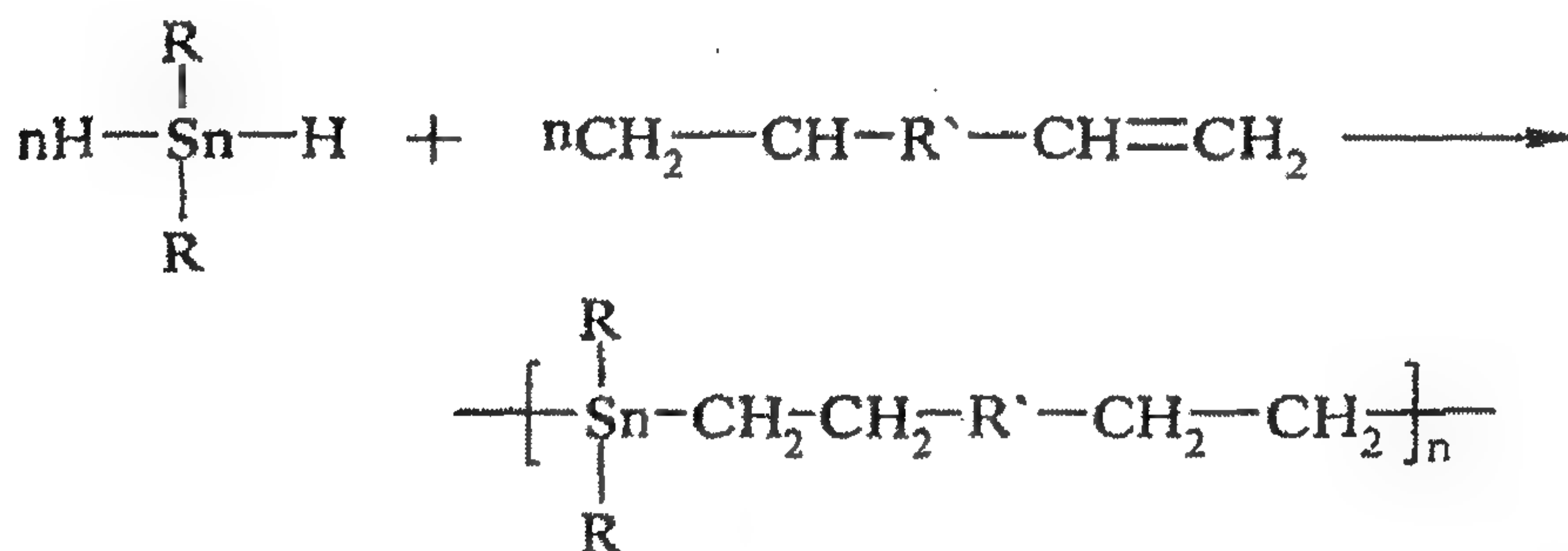
4 - تفاعلات الأضافة إلى الرابطة المزدوجة:

توجد بعض تفاعلات الأضافة على الرابطة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بوليمرات تكثيفية، وأهم أصناف هذه البوليمرات هي البولى يوريثانات، وهى تتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانية بين الوحدات التركيبية. ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائى أيزوسيانات مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل، كما فى التفاعل التالى:



بولى يوريثان poly(urethane)

ويوجد عدد كبير من البوليمرات التى يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها بولى يوريا وبولى ثايوكابامات وبولى يوريلين وبولى أوكسيد الأيماين، والبوليمرات التى تعتمد على تفاعل ديلز-الدرن وبعض البوليمرات العضوية الفلزية، ومثال ذلك البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى الرابطة المزدوجة:

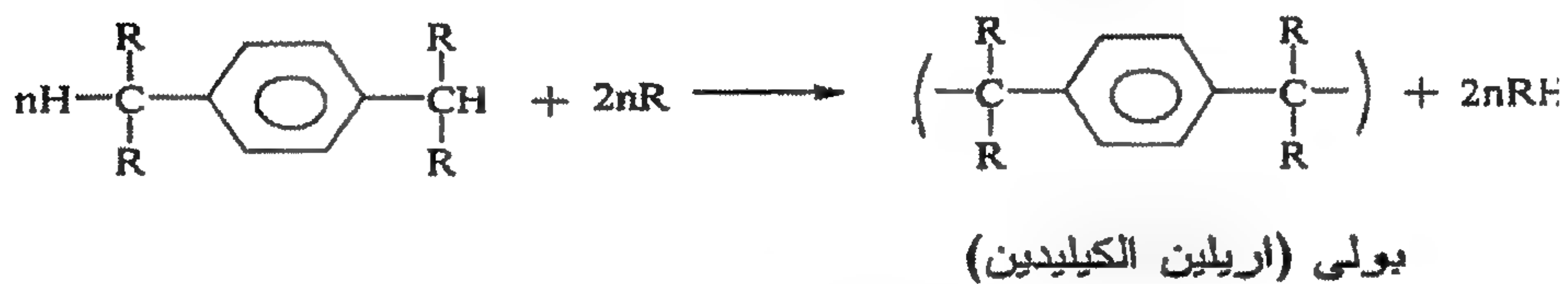
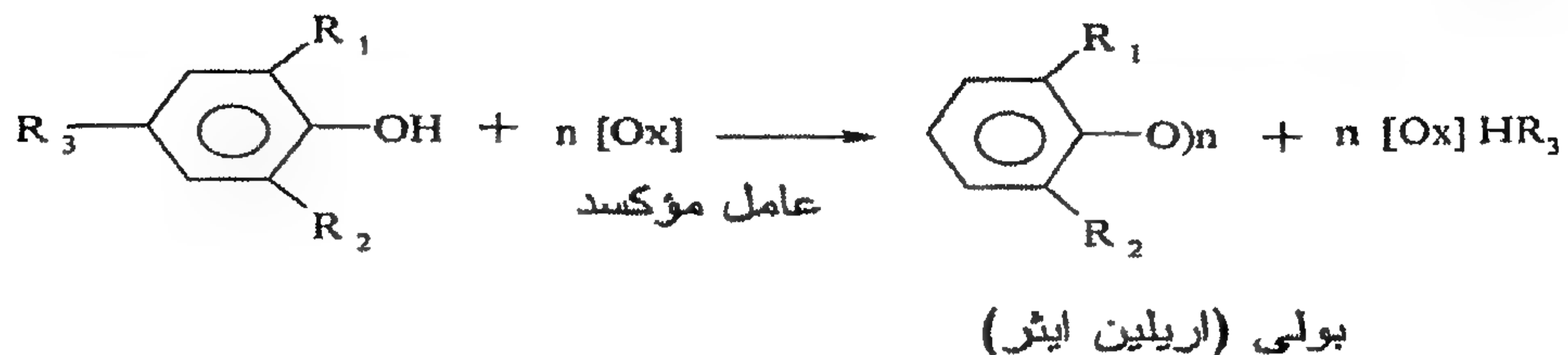


5 - التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة:

Reactions Involving Free Radical Coupling Mechanism

تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحرة فى تحضير عدد من البوليمرات التكثيفية ومن أهمها بولى اريلين ايثير والبوليمرات المحتوية على وحدات استيلينية فى تركيبها

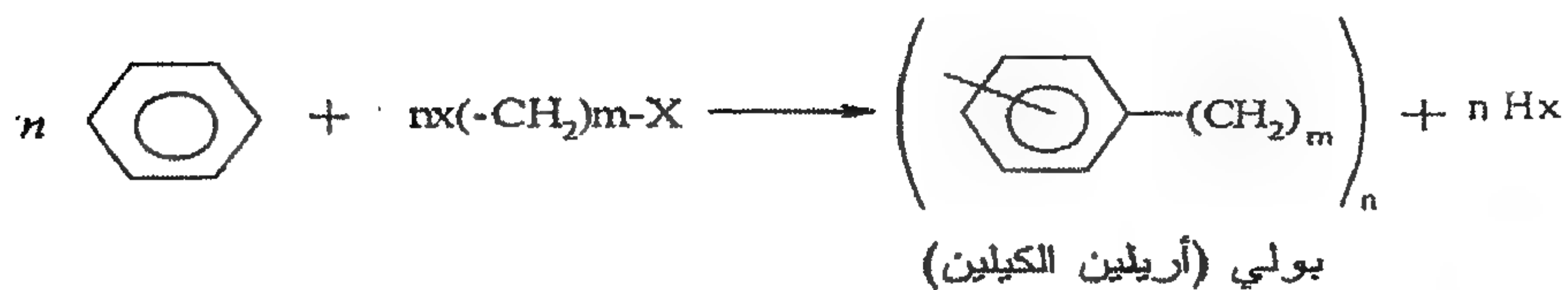
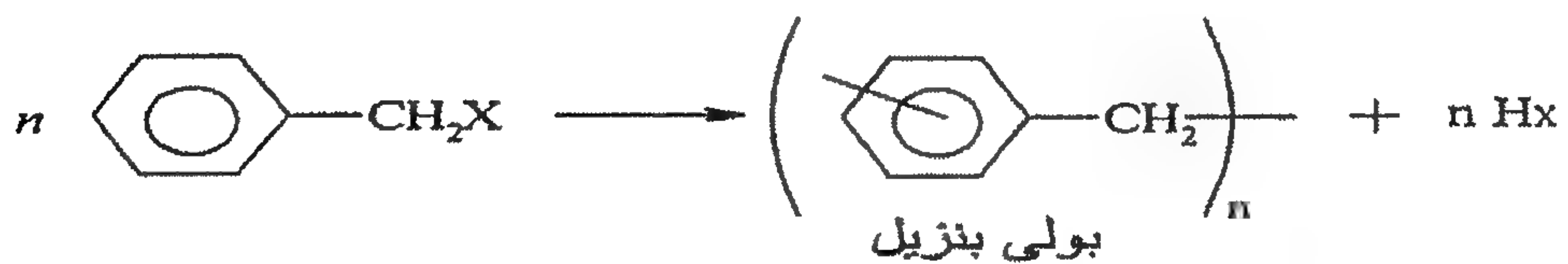
وبولي اريلين الكيلدين وغيرها ، وتبين التفاعلات التالية نماذج لهذه الأصناف الثلاثة من البوليمرات:

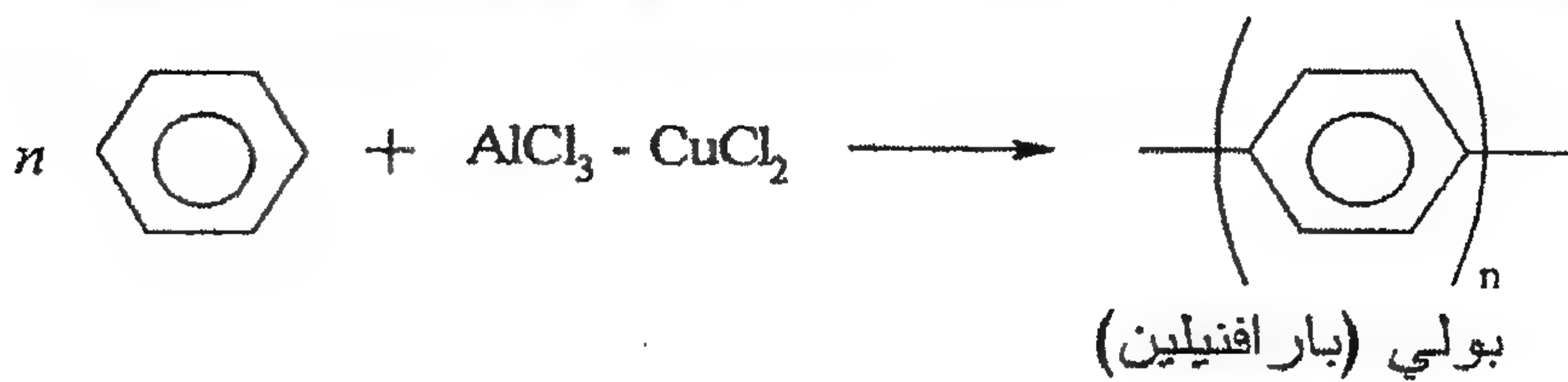


6 - تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلية للمركبات الأروماتية:

Aromatic Electrophilic-Substitution Reactions

تحضر هذه البوليمرات التكتفية بإستخدام عوامل مساعدة من النوع المستخدم فى تفاعلات فريدل - كرافت. وأهم هذه البوليمرات هى البولى بنزيل، والبولى اريلين الكيلين، والبولى بارافينيلين، كما فى التفاعلات التالية:





حركية البلمرة التكثيفية:

Kinetic of Condensation Polymerization

من الملاحظ في البلمرة التكثيفية أن المونومير يختفى منذ المراحل الأولى من التفاعل، فعندما تصل جزيئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لا تتعدى نسبة المونومير في مزيج التفاعل 1 %، ومن ناحية أخرى نجد في البلمرة التكثيفية إمكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل، وبالتالي فإن سرعة تفاعل البلمرة التكثيفية تتمثل بمجموعة سرعات التفاعلات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجم، ولقد اثبتت التجارب العملية الحقائق التالية:

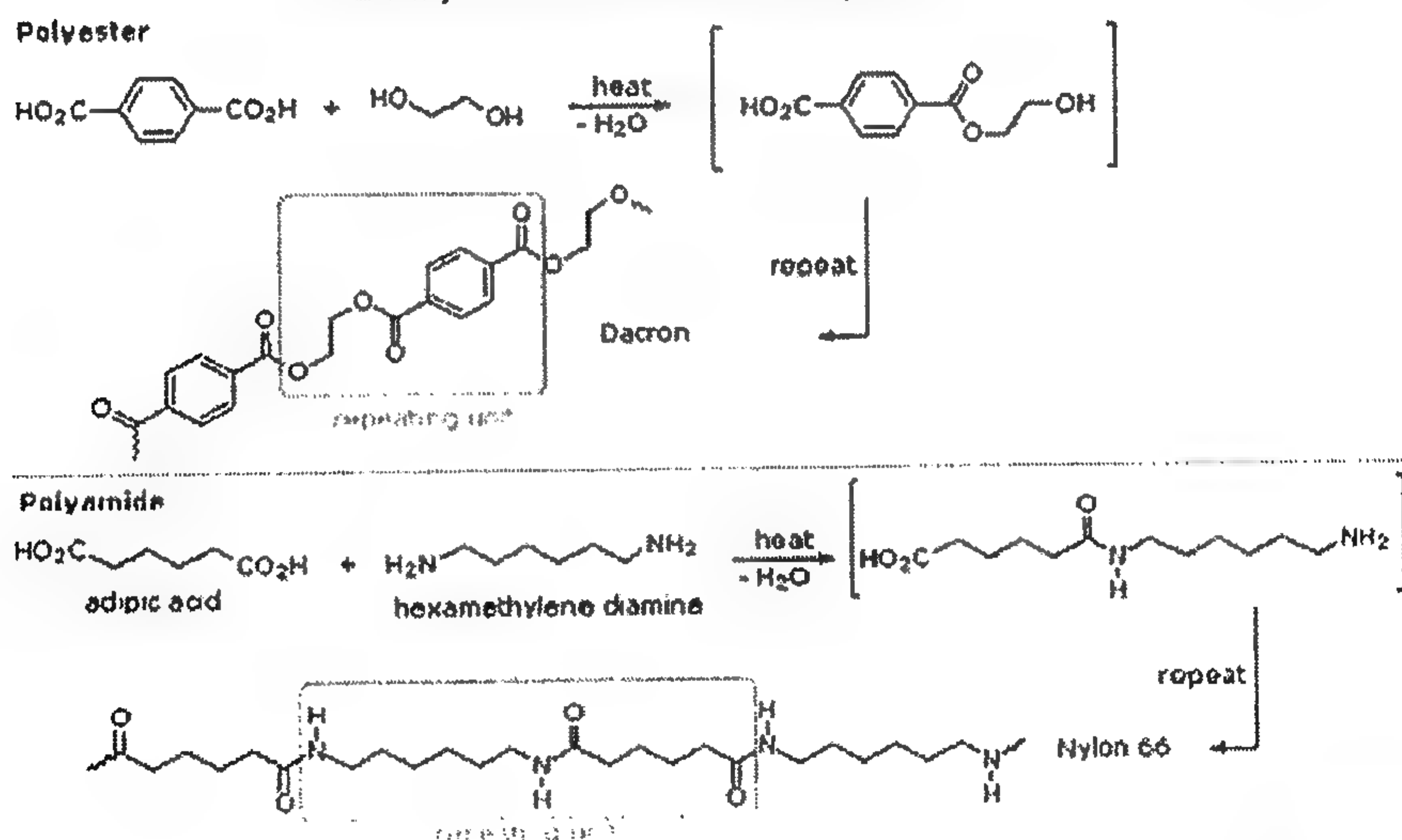
- 1 - فعالية المجموعتين الدالتين في جزيئات المونوميرات متكافئة في فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذراتي كربون.
- 2 - فعالية أي من المجاميع الدالة لا تعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى في الجزيئة سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة.
- 3 - فعالية المجاميع الدالة لا تعتمد على حجم الجزيئة.

ونجد أن طبيعة معظم تفاعلات التكثيف بشكل عام وتفاعلات الأسترة بشكل خاص تفاعلات عكسية تنتهي بحدوث الأتزان. وللحصول على بوليمر عالي الوزن الجزيئي يجب أن يسير التفاعل في اتجاه واحد وهو اتجاه تكوين البوليمر، ولذلك يجب إزالة النواتج الثانوية المتكونة في تفاعلات البلمرة، وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر. ولطبيعة الحامض تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما إذا كان الحامض المستخدم من الأحماض القوية مثل حامض الكبريتيك الذي يستخدم كعامل مساعد خارجي، أو في حالة عدم استخدام حامض كعامل مساعد خارجي. وتزداد درجة البلمرة مع زيادة زمن التفاعل، إلا أن معدل الزيادة في درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر في حالة استخدام عامل مساعد خارجي مما هو في حالة عدم استعمال عامل مساعد.

Characteristics of condensation polymers: خصائص البوليمرات التكثيفية

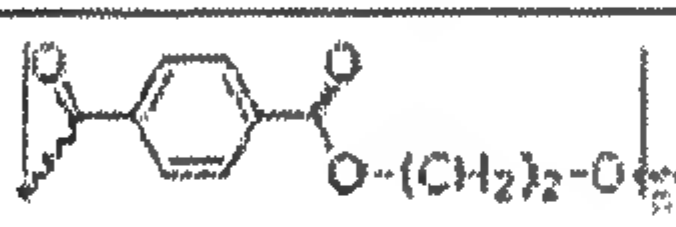
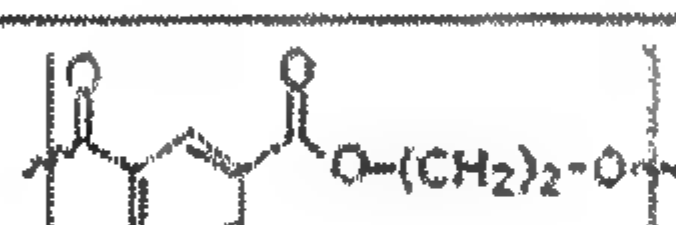

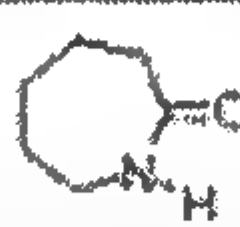

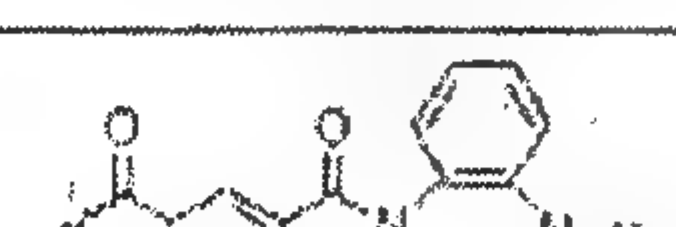
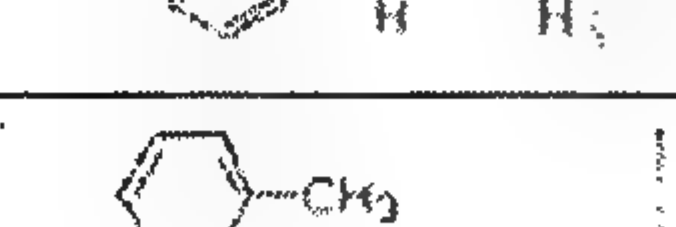
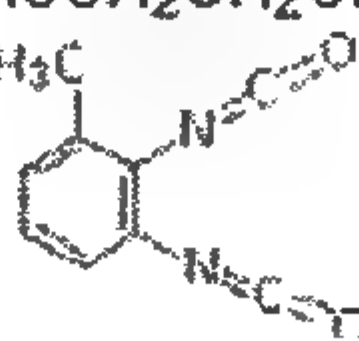
يجب العلم بأن عدد كبير من المواد البوليمرية الهامة لا تتكون بعمليات نمو السلسلة والتي تتضمن أجناس نشطة مثل الجذور الحرة، ولكنها تمضي بدلاً من ذلك بتحويلات المجموعات النشطة الفعالة للمواد المتفاعلة العديدة الوظائف. وغالباً (وليس دائماً) ما تحدث عمليات البلمرة هذه مع فقد ناتج ثانوي صغير مثل الماء. ونجد بشكل عام (وليس دائماً) ارتباط مكونين مختلفين في تركيب متبادل. والمخطط التالي يوضح الذاكرون والبولي أميد نايلون 66 وهما مثالان لبوليمرات التكثيف التخليقي وهو ما يعرف كذلك ببوليمرات النمو المتدرج. وعلى عكس بوليمرات النمو المتسلسل فإن معظمها ينمو بواسطة تكوين رابطة كربون-كربون. وغالباً ما تنمو بوليمرات النمو المتدرج بشكل عام بتكوين رابطة ذرة كربون-ذرة مغايرة (C-O & C-N في الذاكرون والنايلون على الترتيب). وعلى الرغم من البوليمرات من هذا النوع تعتبر من الكوبوليمرات التبادلية، إلا أن وحدة المونومير المتكررة تعرف عادة بأنها combined moiety. ومن أمثلة بوليمرات التكثيف الموجودة طبيعياً السليولوز، وروابط الببتيد في البروتينات، وبولي (بيتا-هيدروكسي حامض البيوتيريك)، والبولي أستر المتكون بكميات كبيرة بنوع معين وخاص من بكتيريا التربة.

Examples of Condensation Polymers



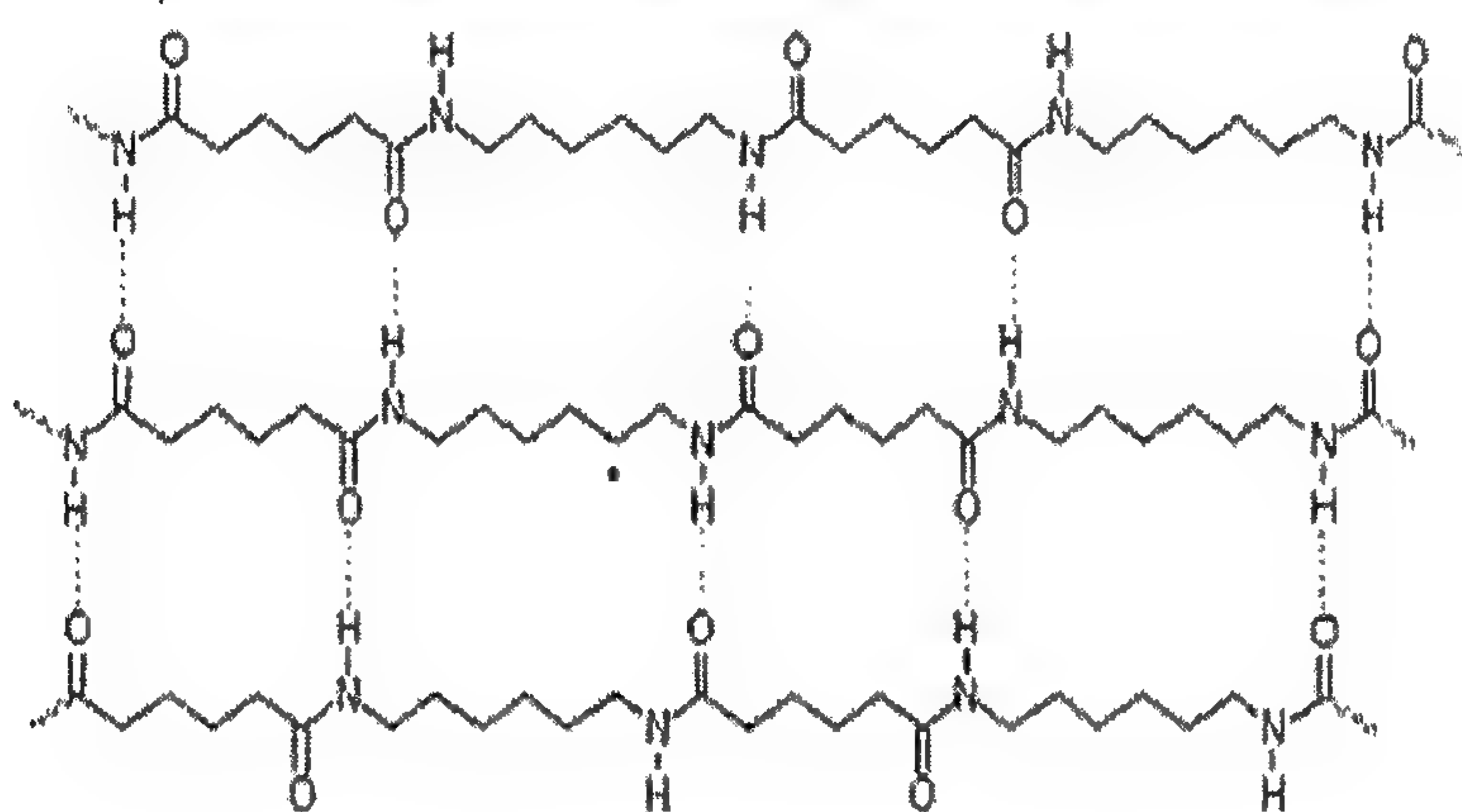
وتتكون بوليمرات التكثيف بنمط بطيء عن بوليمرات الأضافة وهي غالباً ماتحتاج إلى حرارة، كما أنها وبشكل عام أقل في الوزن الجزيئي. وتظل المجموعات الفعالة الطرفية نشطة، وبالتالي فهذه المجموعات ذات السلاسل القصير تتحد إلى سلاسل أطول في المراحل المتأخرة من عملية البلمرة. ويؤدي وجود مجموعات فعالة قطبية إلى تعجيل التجاذب بين السلاسل وخصوصاً إذا كانت تتضمن روابط هيدروجينية وبالتالي البلورية ومقاومة الشد.

جدول رقم (17) بعض الأمثلة لبوليمرات التكثيف وبعض خصائصها.

Formula	Type	Components	T _g °C	T _m °C
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\sim$	polyester	$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	< 0	50
	polyester Dacron Mylar	para $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	70	265
	polyester	meta $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	50	240
	polycarbonate Lexan	$(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (Bisphenol A) $\text{X}_2\text{C}=\text{O}$ (X = OCH ₃ or Cl)	150	267
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n\sim$	polyamide Nylon 66	$\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	45	265
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}]_n\sim$	polyamide Nylon 6 Perlon		53	223
	polyamide Kevlar	para $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ para $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	---	500
	polyamide Nomex	meta $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ meta $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	273	390
	polyurethane Spandex	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 	52	---

وعند مراجعة الفروق بين درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار البلورية نلاحظ تأثير الترابط الهيدروجيني بين السلاسل على البلورية، كما ان إستبدال روابط الألكليدين المرنة بحلقات البنزين الجاسئة يعمل على تقوية سلاسل البوليمر مما يؤدي إلى زيادة خاصية البلورية كما هو واضح في البولي أسترات والبولي أميدات. كما يلاحظ أن قيم T_m و T_g العالية في البوليمر العشوائي lexan تتوافق مع الشفافية اللماعة والقسوة المشابهة للزجاج. ونظراً لما يتمتع به كل من الكفلار والنومكس من القساوة العالية ومقاومة النيران فقد وجد لهما الكثير من الاستعمالات وخصوصاً في صناعة الأقمشة.

Interchain Hydrogen Bonding Enhances Crystallinity

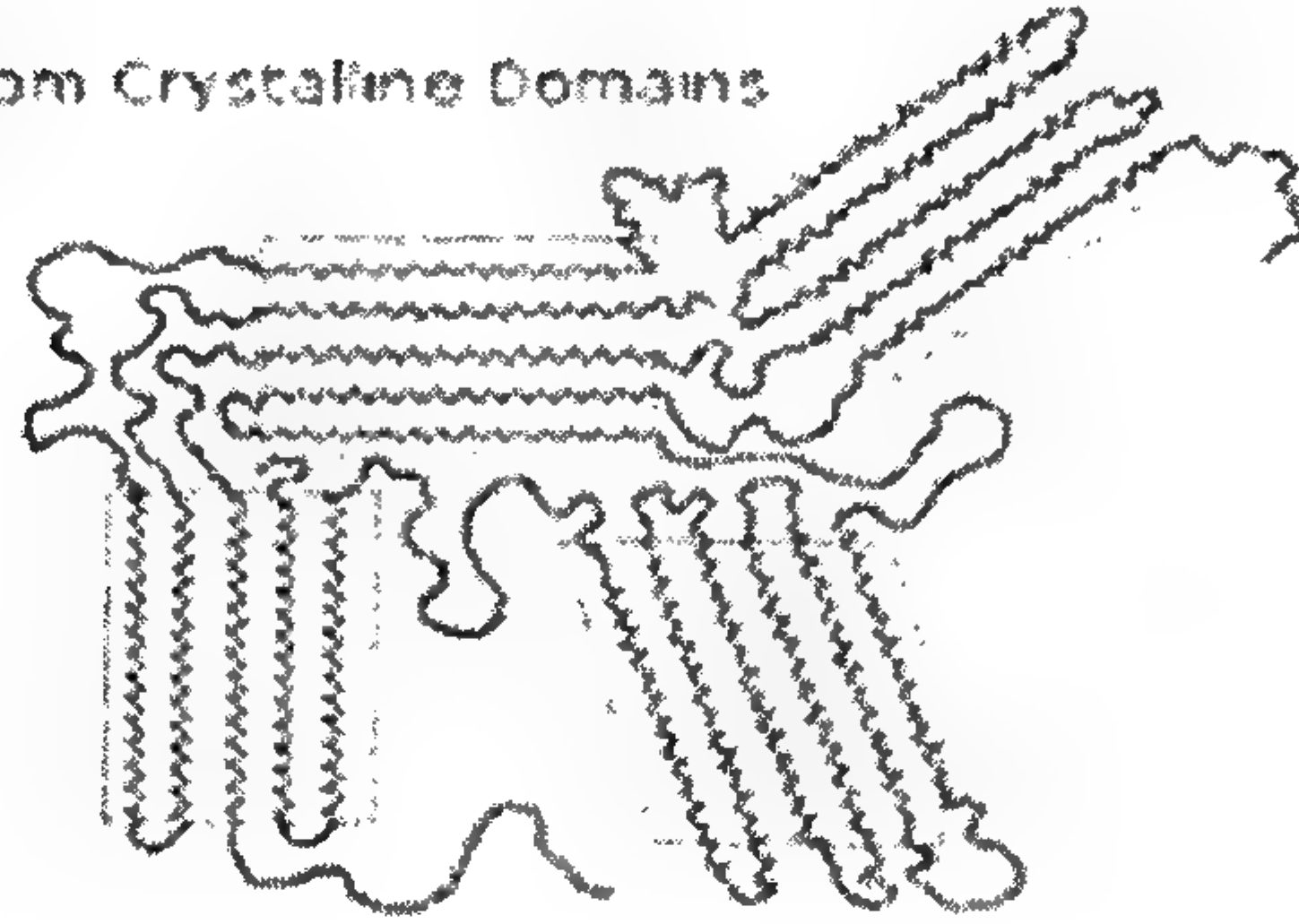


ويستعمل الكثير من بوليمرات الأضافة والتكثيف في مجال صناعة الألياف. وتعتبر الطريقة الرئيسية لغزل البوليمرات التخليقية هي الغزل من المصهور أو السوائل اللزجة. ومن المعتاد غزل البولي استرات والبولي أوليفينات والبولي أميدات من المصهور بشرط ألا تكون درجة الانصهار البلورية T_m عالية كثيراً. وتعاني البولي أكريلات كثيراً من التحلل الحراري ولهذا فهي تغزل من محلول يحتوى على مذيب متطاير. أما السحب على البارد فهي طريقة فيزيائية هامة لتحسين قوة ومظهر الألياف البوليمرية. ويمكن عند درجة حرارة أعلى من درجة الانتقال الزجاجي T_g شد الألياف السمكة بدرجة غير مقبولة لمرات عديدة في الطول وتصبح سلاسل البوليمر بالتالي غير متماسكة وتحاول



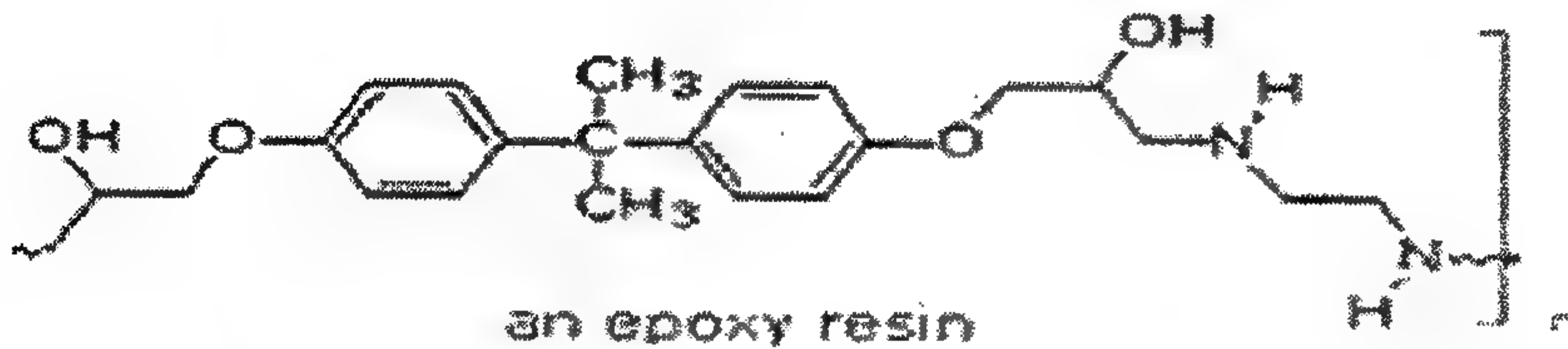
الأصطفاف في نمط متوازي. وتعطى خطوات السحب البارد توجيهاً عشوائياً ولكن يسود التوجيه البلوري، كما تصطف التركيبات العشوائية مما يعمل على إعطاء المزيد من البلورية، وفي هذه الحالات فإن الشكل الخارجى الموجة فيزيائياً يتم تثبيته ويظل كما هو فى المنتج النهائى. ويتعارض ذلك مع البوليمرات المرنة المطاطية والتي يكون البوليمر المشدود فيها غير ثابت بالمقارنة بالشكل الخارجى الملتف عشوائياً

Random Crystalline Domains

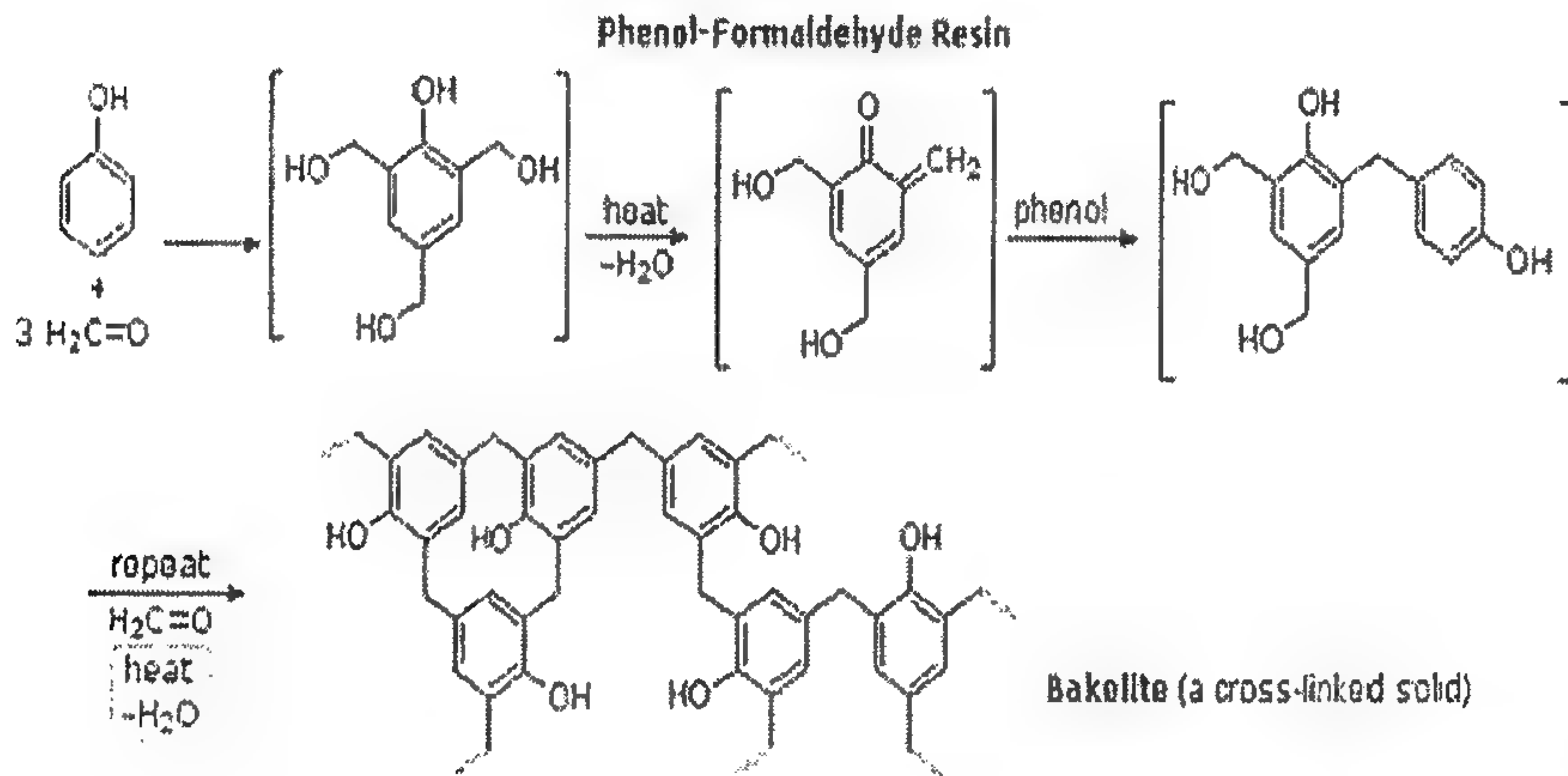


شكل رقم (48) سيادة التشكيل البلورى العشوائى.

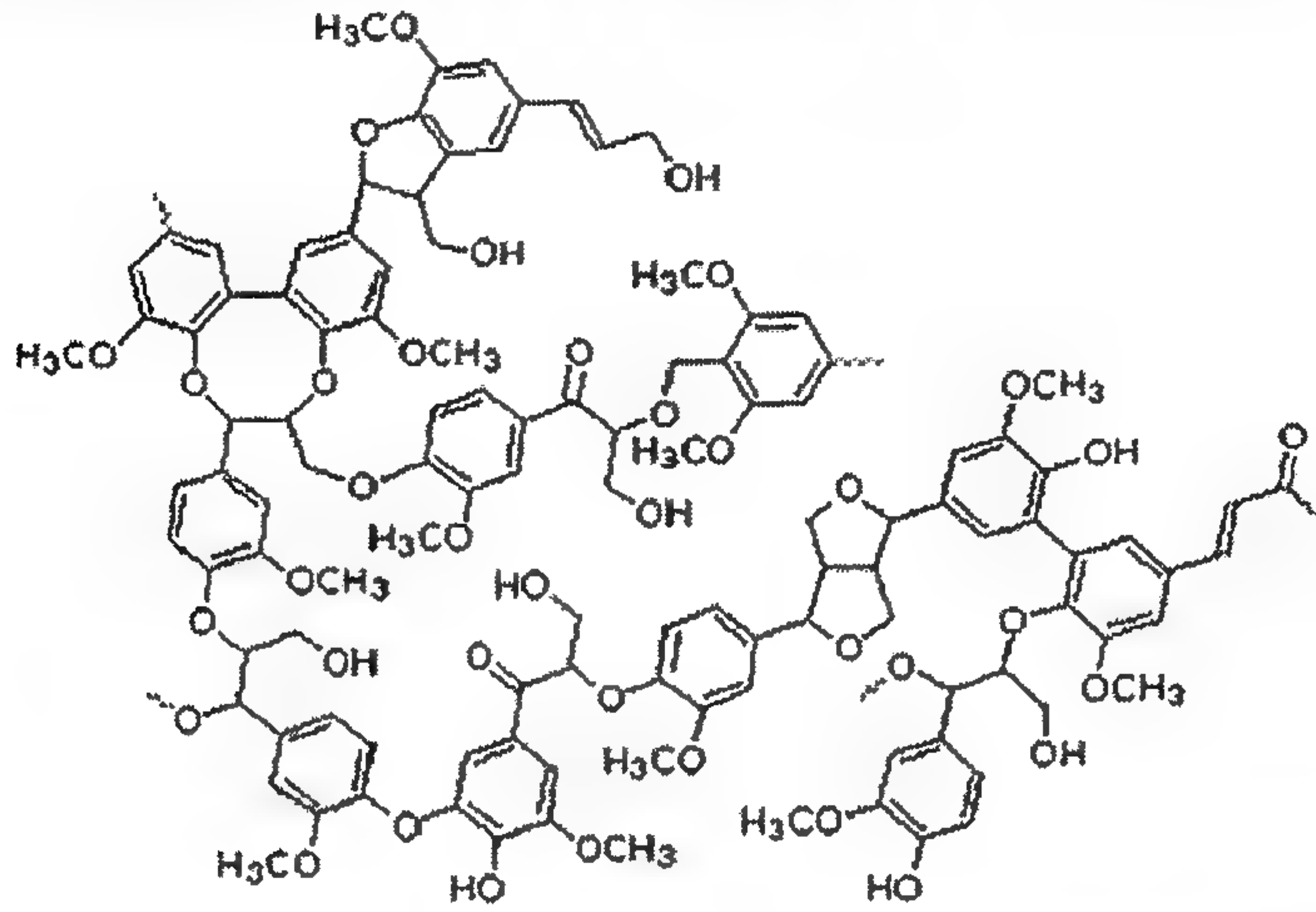
كما تستخدم عمليات البلمرة بالنمو المتدرج لتحضير مجموعة من المواد اللاصقة ومواد صلبة عشوائية تسمى راتنجات الأيبوكسى. وفى المثال التالى نجد أن نفس بس فينول A الوسيط يعمل كمونومير لركب Lexan ويعمل بشكل مزدوج الوظيفة حيث تتصل به حلقات الايبوكسيد. ويتم تحضير بس فينول A بالتكثيف مع حامض كعامل مساعد للأستون مع الفينول.



ومعظم البوليمرات التي تعرضنا لها هنا عبارة عن بوليمرات متلينة بالحرارة. ويعكس ذلك حقيقة أنه يمكن تشكيل أو الضغط في القوالب، أو الغزل من المصهور أو المذيبات المناسبة ليصبح المنتج في شكله الأخير، طالما أن هذه البوليمرات تكون في حالة أعلى من درجة الانتقال الزجاجي لها. وبسبب نقطة أنصهارها العالية وضعف ذوبانها في معظم المذيبات أمكن الاستفادة القصوى من الكيفلار والنومكس. كما توجد مجموعة أخرى من البوليمرات تتميز بدرجة عالية من الترابط المتشابك ومقاومة التشوهات والمحاليل الكيميائية بمجرد تشكيلها والوصول إلى الشكل النهائي للمنتجات. ومن المعتاد تحضير هذه البوليمرات في القوالب التي تعطي الشكل النهائي المرغوب. ولا يمكن إعادة تشكيل هذه المواد مرة أخرى بالحرارة بعد تشكيلها النهائي وهي لذلك تسمى بالبوليمرات المستقرة بالحرارة. وتوضح المعادلات التالية البكالييت وهو أول بوليمر تخليقي بالكامل مستقر بالحرارة تم اكتشافه واستعماله تجارياً.

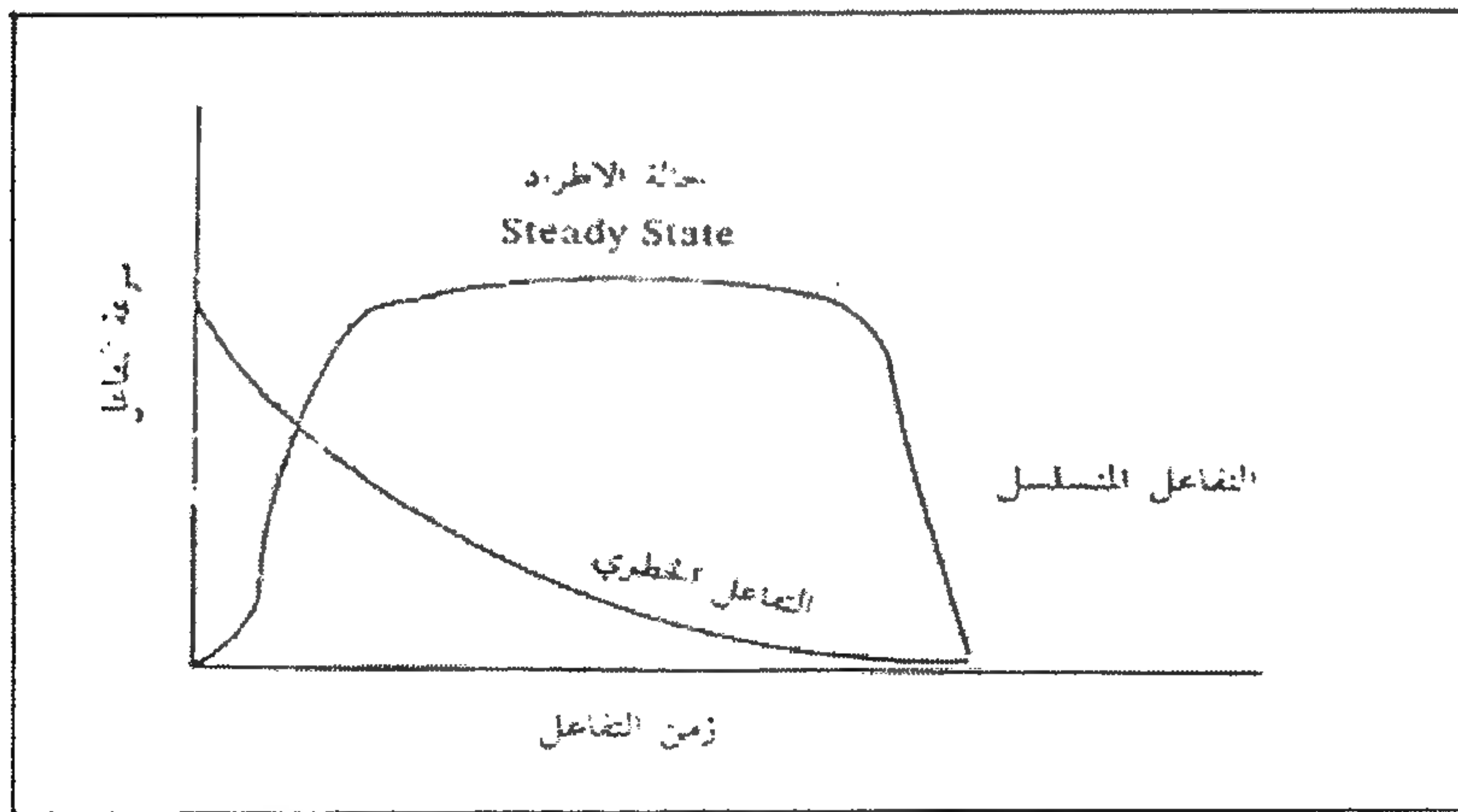


كما يوجد بوليمر راتنجي طبيعي يسمى اللجنين وله تركيب مستقر بالحرارة يشبه البكالييت. واللجنين مخلوط عشوائي تكون فيه ألياف السليولوز الخاصة بالخشب موجهة. والخشب بالطبع مادة تركيبية طبيعية ويعتبر مكافئ طبيعي للألياف الطبيعية وألياف الكربون التركيبية. ويوضح الشكل التالي التركيب الجزيئي في اللجنين.



خصائص التفاعلات المتسلسلة: characteristics of chain reaction

تتصف التفاعلات المتسلسلة بخصائص مميزة فتحت ظروف متشابهة تجري التفاعلات المتسلسلة بسرعات تختلف كلياً عن التفاعلات الأخرى غير المتسلسلة أو الخطوية step reactions ففي التفاعلات الخطية تقل سرعة اختفاء المواد المتفاعلة تدريجياً بمرور الزمن وإن سرعة هذه التفاعلات تكون أعلى مايمكن في بداية التفاعل وذلك لأن المواد المتفاعلة تكون موجودة بأعلى التركيزات.



شكل (49) مقارنة بين تغيير سرعة تفاعلات البلمرة المتسلسلة والخطوية مع الزمن.

ويعود سبب ذلك أيضاً إلى عدم وجود مراحل متعددة كالبدء والتكاثر والانتشار بل يحدث نوعاً واحداً من التفاعلات. أما التفاعلات المتسلسلة فتكون سرعة التفاعل في البداية صفراً وذلك لأن حدوث هذه التفاعلات يستوجب تكوين مراكز فعالة من جزيئات البادىء، ومن ثم تزداد سرعة التفاعل بسرعة وتصل إلى نهايتها العظمى في فترة قصيرة من الزمن، ومن ثم تبقى السرعة ثابتة تقريباً لفترة معينة من الزمن حسب عمر التفاعل الزمني، ومن ثم تهبط بعد استهلاك البادىء. وتسمى هذه المرحلة التي تبقى سرعة التفاعل ثابتة نسبياً بحالة الأطراد والتي تعتبر الأساس في الدراسات الحركية لهذه التفاعلات. وتسمى الفترة الزمنية التي يبلغ عندها التفاعل السرعة الملحوظة بفترة الحث. غير أن هذه الفترة تكون قصيرة جداً في التفاعلات الأيونية ومن الصعب ملاحظتها. ومن الخصائص الأخرى التي تتسم بها التفاعلات المتسلسلة كونها حساسة جداً للكثير من المواد والتي بإمكانها أن تعطل هذه التفاعلات أو تقلل من سرعتها وتسمى مثل هذه المواد المانعة inhibitor أو المواد المعيقة Retardants.

مقارنة بين بلمرة الأضافة وبلمرة التكثيف:

تختلف بلمرة الأضافة عن بلمرة التكثيف في الكثير من الجوانب وذلك على الرغم من وجود تداخل في بعض الحالات بين هذين الصنفين من البوليمرات. ويمكن تلخيص أهم أوجه الشبه والاختلاف بينهما في النقاط التالية:

- 1 - تحضر بوليمرات الأضافة من مونوميرات حاوية على روابط مزدوجة، أو من مونوميرات حلقية. أما بوليمرات التكثيف فتحضر عادة من مونوميرات تحمل عادة مجموعتين فعاليتين على الأقل، بالرغم من أن هناك بعض البوليمرات التي قد تتداخل بين الصنفين من هذه الناحية مثل البولي أميدات، التي تحضر من مونوميرات حلقية مثل النايلون-6 الذي يحضر من الكابرولاكتات والبولي يوريثانات التي تحضر من الداى أيزوسيانات التي تحتوى على مجموعات الأيزوسيانات ذات الروابط المزدوجة وغيرها.



2 - تختلف تفاعلات بلمرة الأضافة عن تفاعلات بلمرة التكثيف فى كونها لا تتضمن تكوين نواتج عرضية كما أنها تفاعلات غير عكسية، ولاحتوى بوليمرات الأضافة على مجموعات رابطة بين الوحدات.

3 - تختلف ميكانيكية تفاعلات بلمرة الأضافة عن ميكانيكية تفاعلات بلمرة التكثيف فى الجوانب التالية:

جدول رقم (18) مقارنة بين بوليمرات الأضافة وبوليمرات التكثيف.

بلمرة الأضافة	بلمرة التكثيف
أ- تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية.	يمكن أن يحدث التفاعل بين أية جزيئين فى مزيج التفاعل.
ب- يقل تركيز المونومير تدريجياً كلما استمر التفاعل.	يختفى المونومير من مزيج التفاعل منذ المراحل الأولى من البلمرة.
ج- يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئى العالى منذ المراحل الأولى من البلمرة ولزمن التفاعل تأثير قليل على الوزن الجزيئى ولكن مع زيادة زمن التفاعل تزداد الحصىلة الإنتاجية.	يزداد الوزن الجزيئى للبوليمر مع زيادة زمن التفاعل ولايتكون الوزن الجزيئى العالى إلا فى المراحل الأخيرة من البلمرة.

الفصل السابع

البلمرة بالإضافة

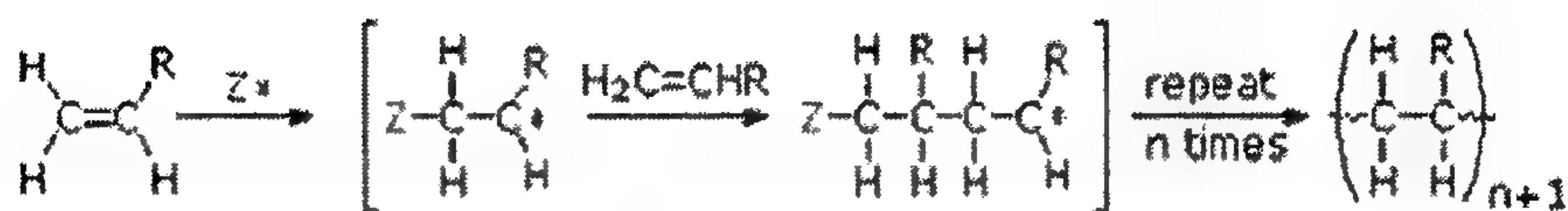
يمكن تقسيم بلمرة بالإضافة إلى نوعين رئيسيين هما:

- 1 - البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.
- 2 - البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية، وتكون على نوعين: أنيونية (أيون سالب) - كاتيونية (أيون موجب). إذا كانت المجموعات المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعوق البلمرة بسبب الأعاقة الفراغية. أما إذا كانت المجموعات المعوضة من النوع الذى تسحب الإلكترونات فإنها تؤدي إلى تقليل الكثافة الألكترونية على الكربون المتصل بالرابطية المزدوجة، وفى هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الأنيونية مثل الأكريلونيتريـل على سبيل المثال. بينما إذا كانت المجموعات المعوضة واهية للألكترونات فإنها تزيد الكثافة الألكترونية على الرابطة المزدوجة، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبيلين. وبشكل عام نجد أن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة.

الآليات المستخدمة فى عمليات تكوين بوليمرات بالإضافة:

كل المونوميرات والتي منها يكون بوليمرات بالإضافة عبارة عن ألكينات alkenes أو ألكينات فعالة استبدالية. وتعتبر أفضل تحولات كيميائية من الناحية الديناميكية الحرارية هى تفاعلات بالإضافة حيث يسير الكثير من هذه التفاعلات بطريقة متدرجة تحتوى على منتجات وسيطة متفاعلة ونشطة. وتوضح المعادلة الآتية جزيئات كبيرة خطية والتي تدعم اسم بوليمرات نمو السلسلة. وحيث أن رابطة - باى π فى المونومير تتحول إلى رابطة سيجما σ ، لذا فإن تفاعل البلمرة عادة ما يكون طارد للحرارة بمقدار

8 - 20 كيلو سعر حراري/ مول . وقد يحدث نتيجة لذلك بعض عمليات البلمرة التي لا يتم السيطرة عليها في بعض الحالات .



Z* is an initiating species

* may be a radical, a cation or an anion

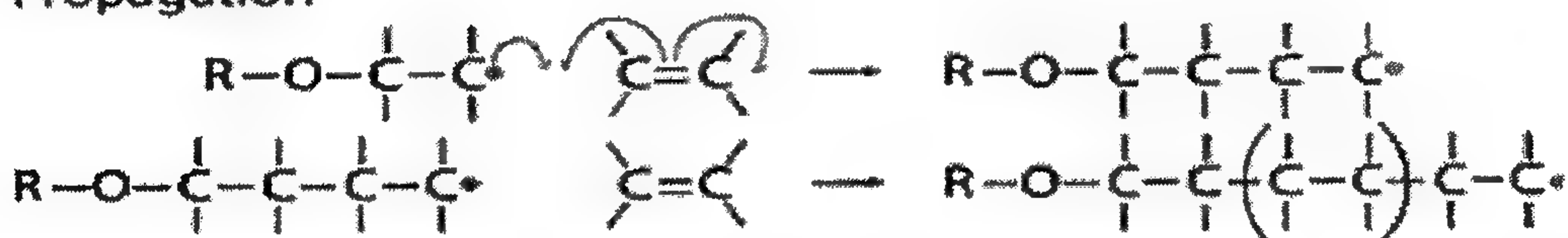
ومن المفيد أن نذكر أربعة إجراءات للبلمرة تلائم هذا الوصف العام وهي:

- البلمرة بالجذور الحرة Radical polymerization: يكون البادئ جذور حرة ويكون موضع التفاعل جذر الكربون .
- البلمرة الكاتيونية: يكون البادئ حامض وموضع التفاعل النشط carbocation
- البلمرة الأنيونية: يكون البادئ nucleophile وموضع التفاعل carbanion
- بلمرة العامل المساعد الأسهامية Coordination catalytic polymerization: يكون البادئ معقد معدن انتقالي وموضع التفاعل معقد عامل مساعد طرفي

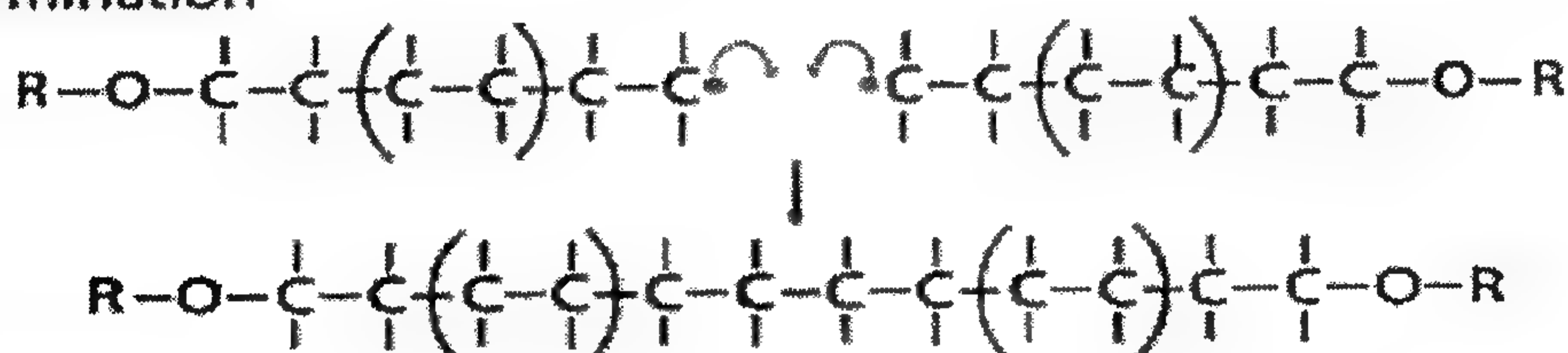
Initiation



Propagation



Termination



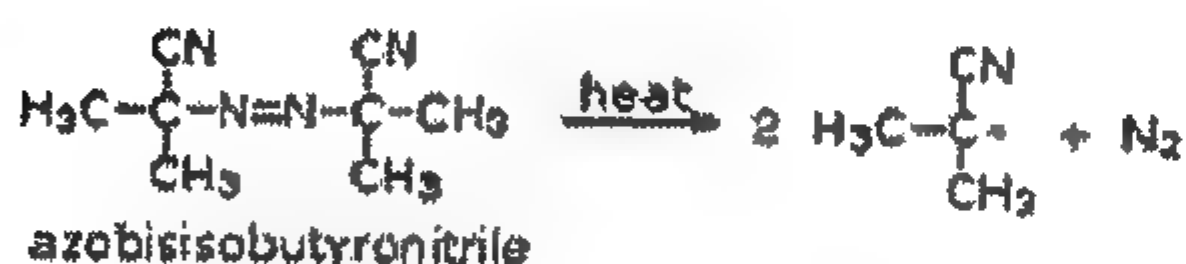
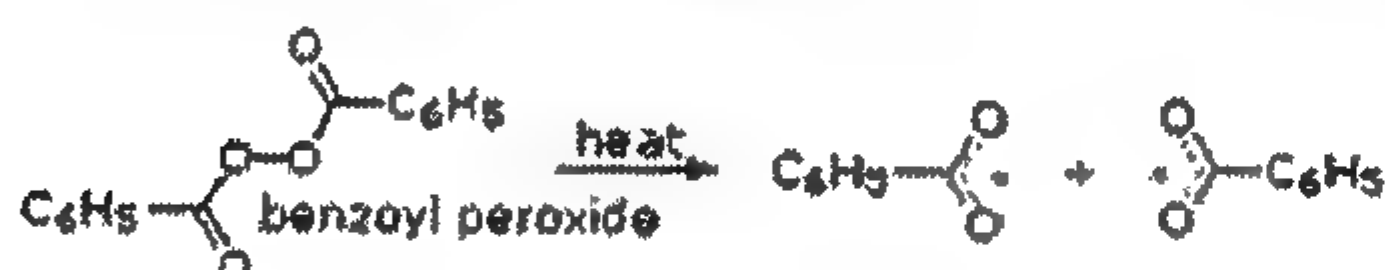
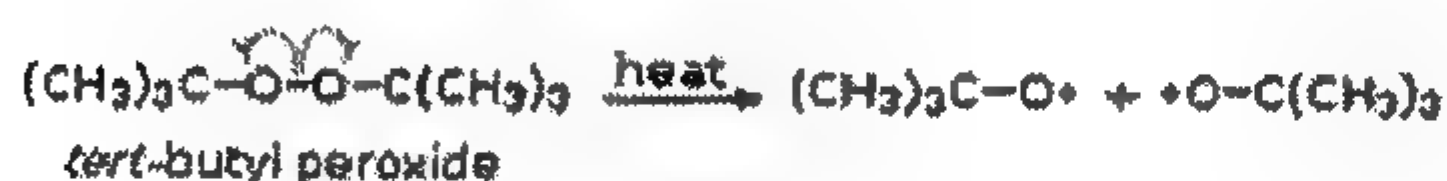


خطوات البلمرة بالإضافة

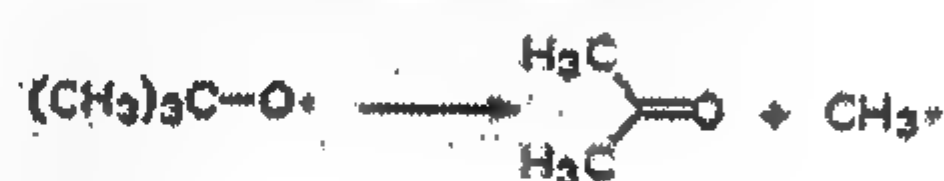
1 - بلمرة نمو السلسلة بالجذور الحرة: Radical chain- Grotg polymerization

نجد من الناحية النظرية أن كل المونوميرات المذكورة سابقاً هي موضوع البلمرة بالجذور الحرة، وحيث أن ذلك يمكن أن يبدأ بآثار من الأوكسيجين أو أى شوائب صغيرة أخرى، لذا فإن عينات نقية من هذه المركبات غالباً ما يتم تثبيتها بكميات صغيرة من جذور حرة بادئة، لتجنب أى تفاعل غير مرغوب فيه. وعند وصف تفاعلات الجذور الحرة يجب البدء بإستعمال مادة بادئة (جذر حر) مثل البيروكسيد أو بعض مركبات الأزو الخاصة. وتوضح المعادلات التالية صيغة المواد البادئة المألوفة، والمعادلات التي توضح تكوين الجذور الحرة من البادئ

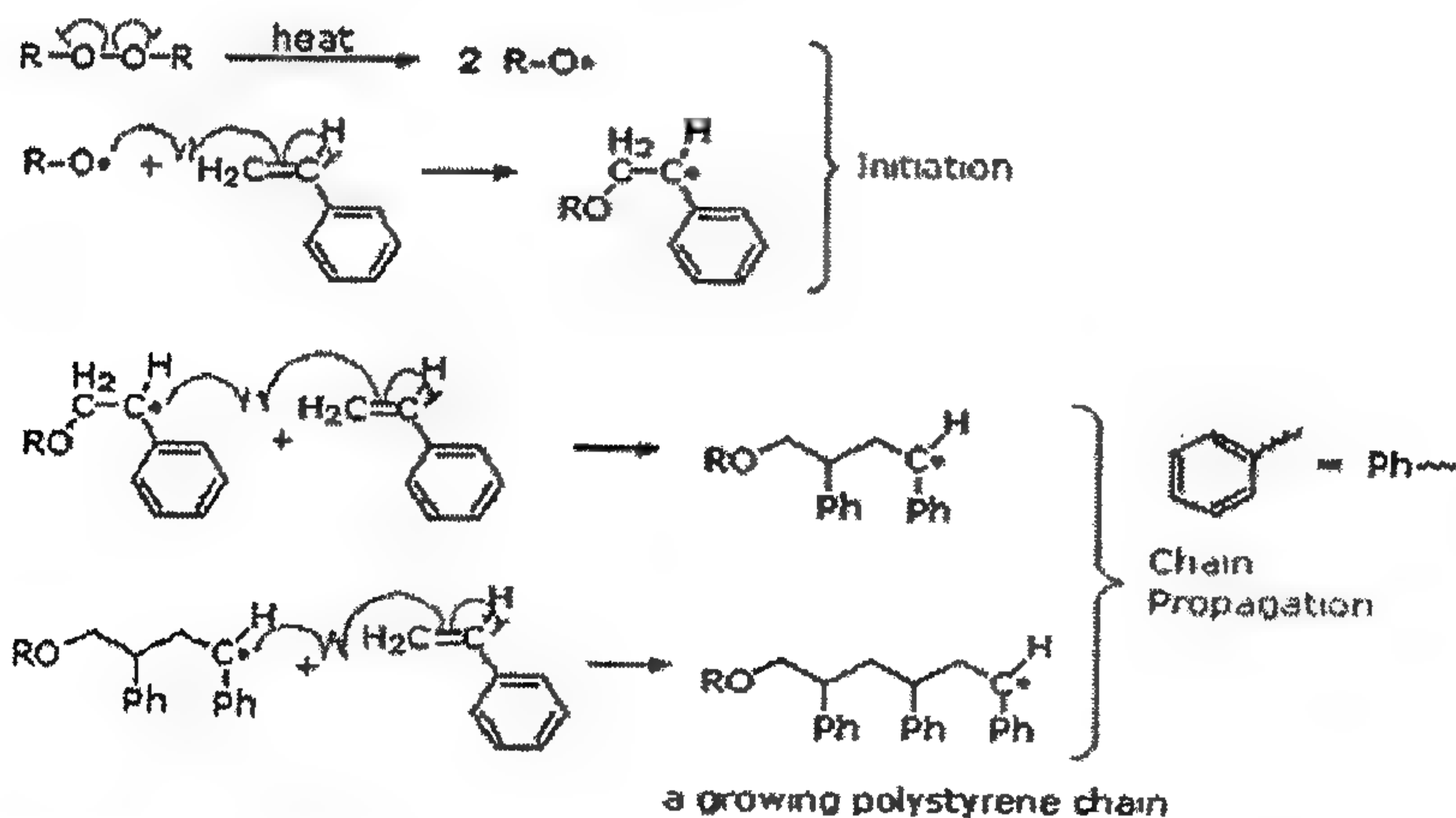
Some Radical Initiators



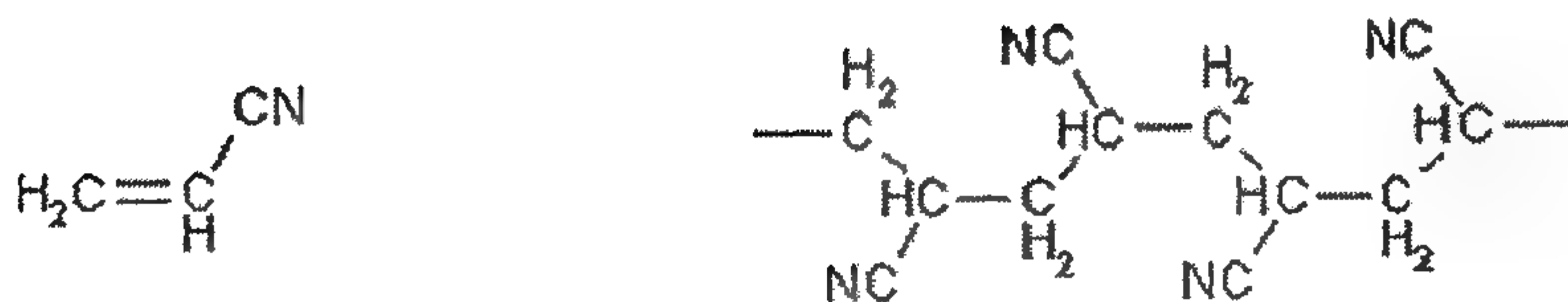
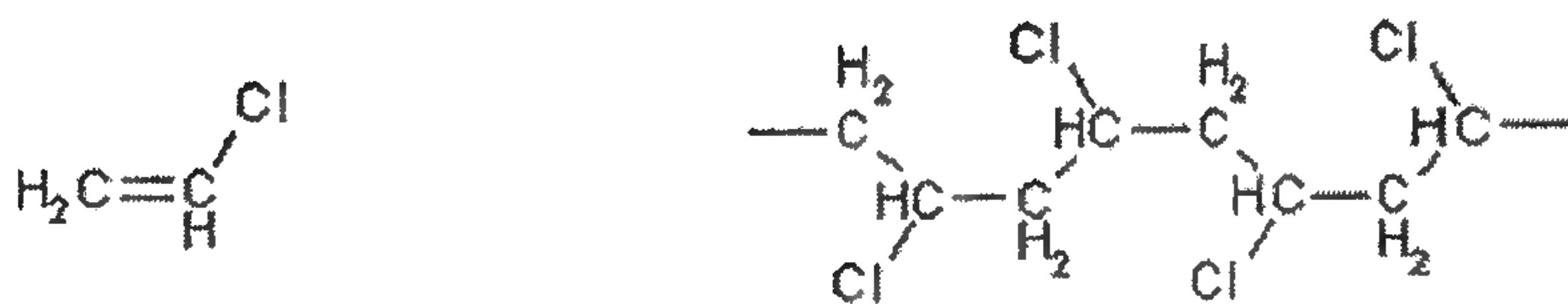
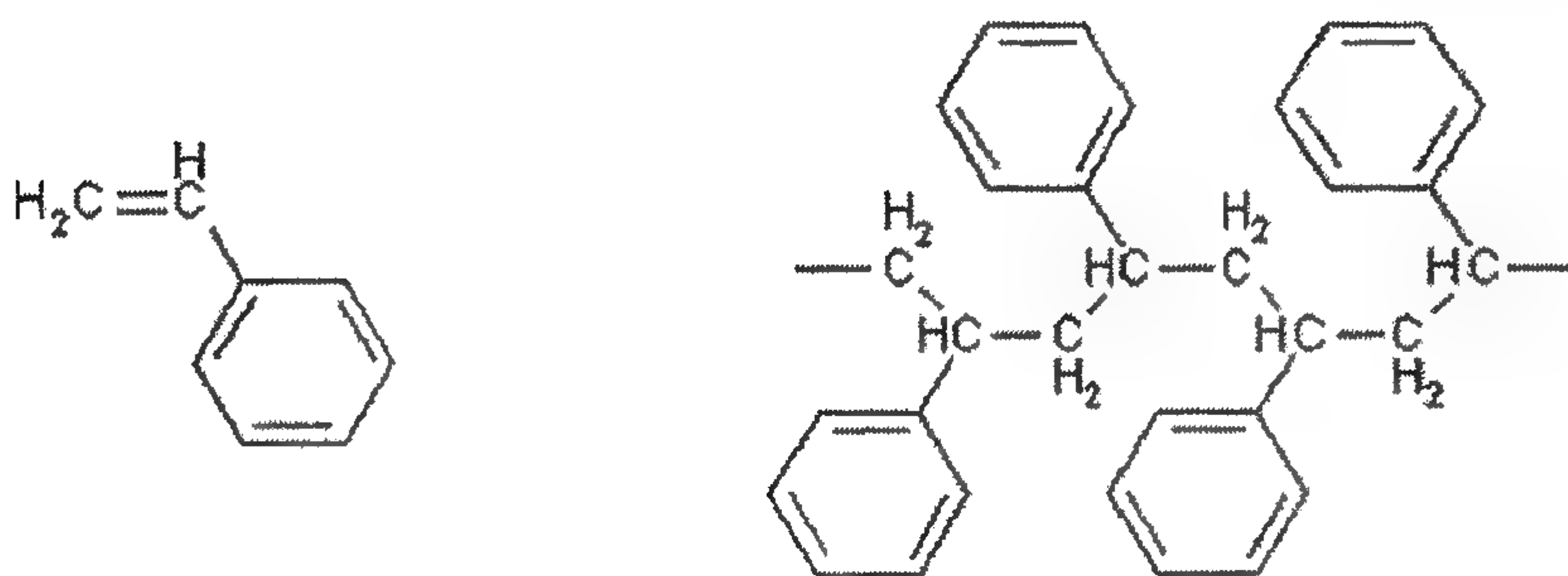
Subsequent Reactions



ويمكن عن طريق استعمال كميات صغيرة من المواد البادئة بلمرة عدد كبير ومتنوع من المونوميرات. ومن أمثلة البلمرة بالجذور الحرة عملية تحويل الأستيرين إلى بولي ستيرين وهي موضحة بالمخطط التالي:



وتوضح المعادلتان الأوليان عملية البدء، أما آخر معادلتين فهما أمثلة لأمتداد وانتشار السلسلة. وتضيف كل وحدة مونومير إلى السلسلة النامية بطريقة تولد الجذور الأكثر ثباتاً. وحيث أن جذور الكربون يتم تثبيتها بالمجموعات الاستبدالية من أنواع عديدة لذا نجد أن الشكل الفراغي المفضل هو رأس-إلى ذيل في معظم تفاعلات بلمرة الأضافة. وحيث أن الجذور الحرة تكون أكثر تساهلاً وتساهماً تجاه العديد من المجموعات الفعالة والمذيبات (بما فيها الماء)، لذا نجد أن البلمرة بالجذور الحرة تكون الأكثر استخداماً في الصناعة الكيميائية.



أمثلة لبعض بوليمرات الجذور الحرة.

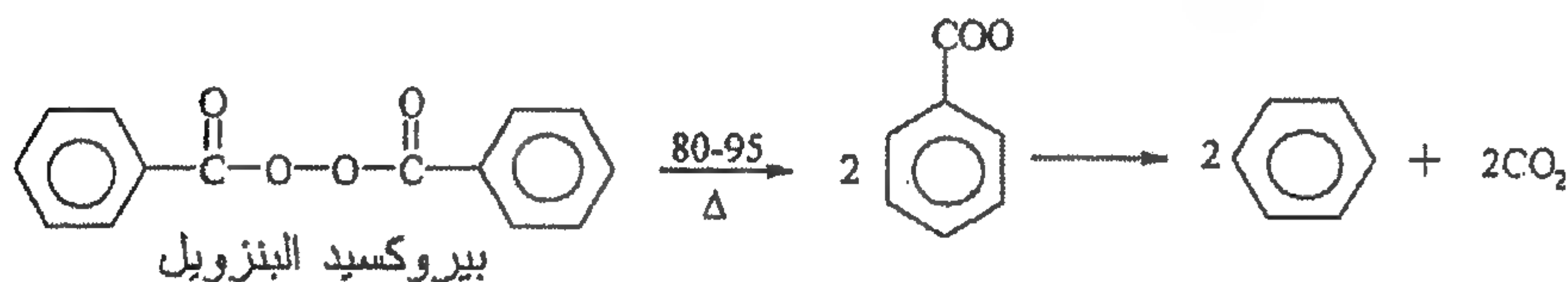
أنواع المواد البادئة المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة:

Type of Initiators Used in Free Radical Polymerization

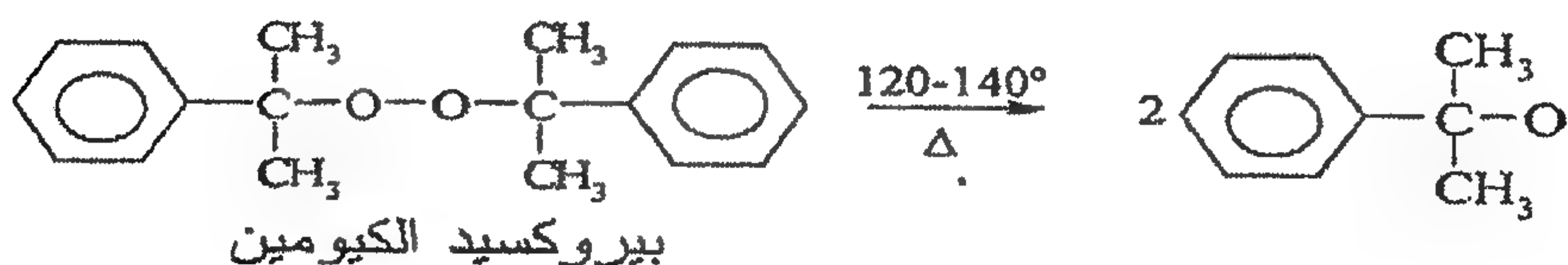
المواد البادئة المستخدمة في هذه البلمرة بشكل عام عبارة عن مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزيئات المونومير، لتكوين مراكز فعالة على هيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونومير، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن. ويوجد أنواع مختلفة من هذه المواد البادئة تستعمل في بلمرة مونوميرات الفينيل ولكل منها ميزتها الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونوميرات معينة ولأستخدامات وظروف معينة.

أولاً: المواد البادئة الحرارية: تشتمل هذه المجموعة على مركبات غير مستقرة نسبياً، تتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة، ومن أهم أصناف هذه المركبات البيروكسيدات ومركبات الآزو والداي آزو وتسمى مثل هذه المواد البادئة في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية. ويوجد عدد كبير من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة، ولكنها تختلف من حيث طاقة تفككها، وأكثر هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل وبيروكسيد الكيومين وأيزوبيوتيرونيتريل، والمعادلات التالية توضح ذلك:

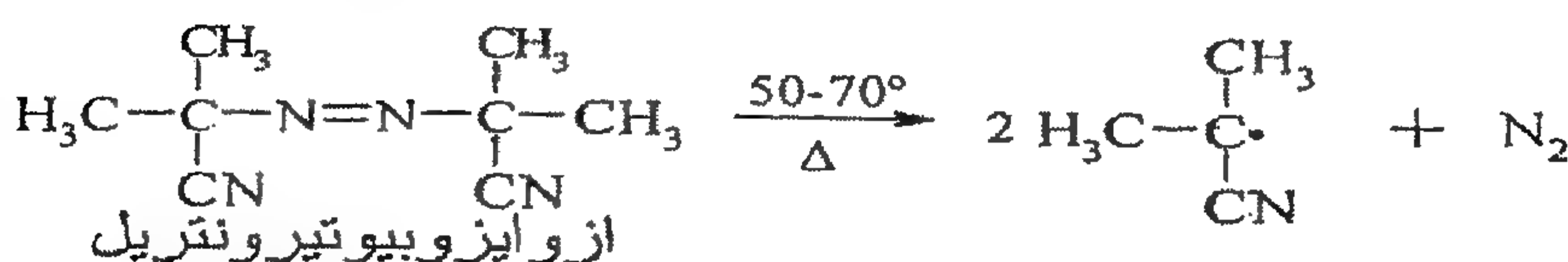
1.



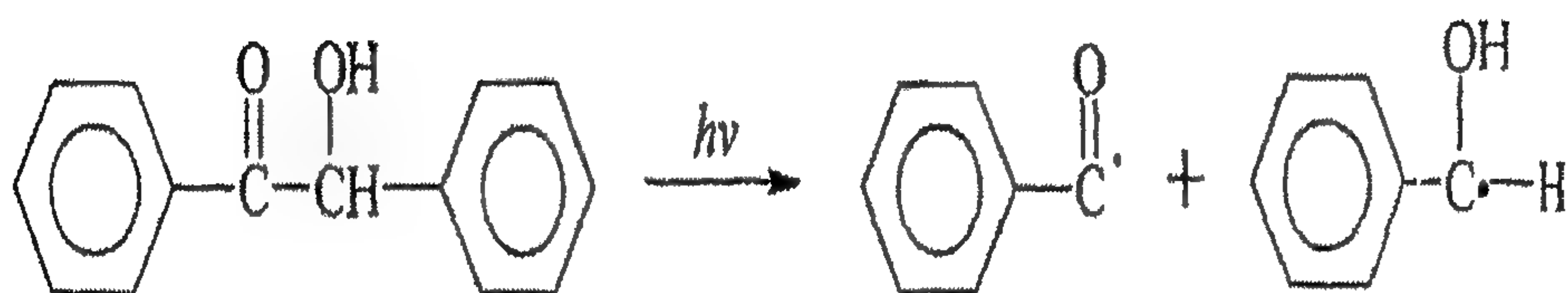
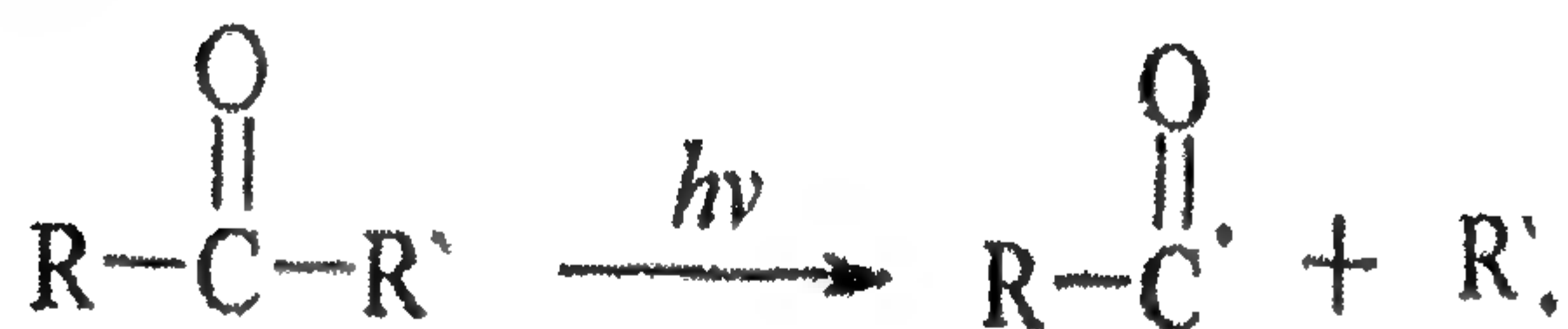
2.



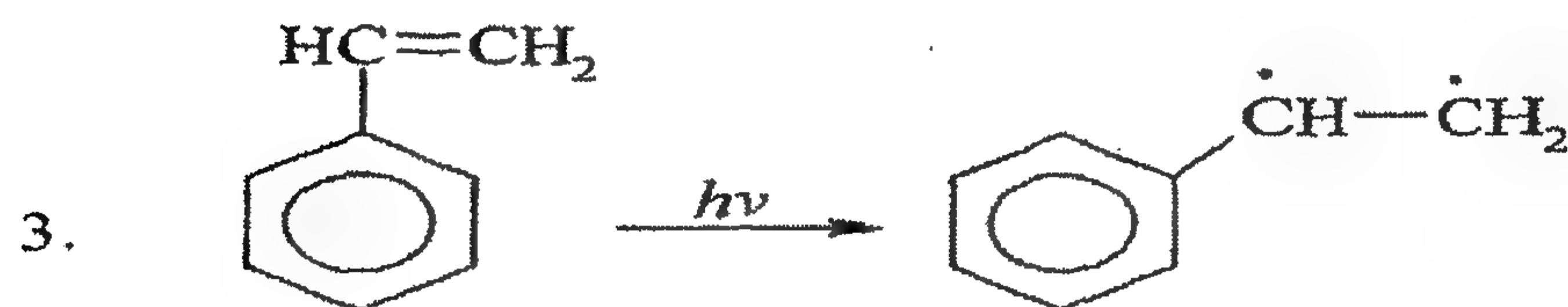
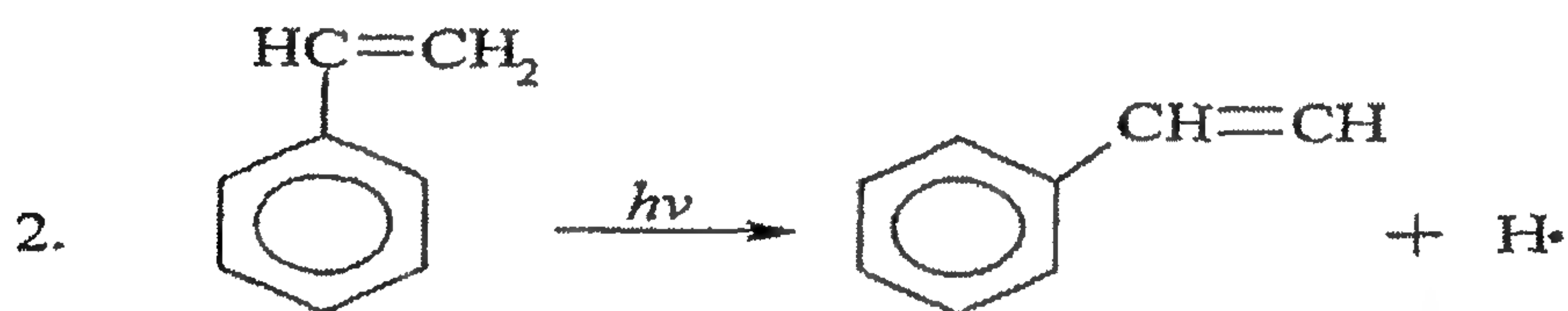
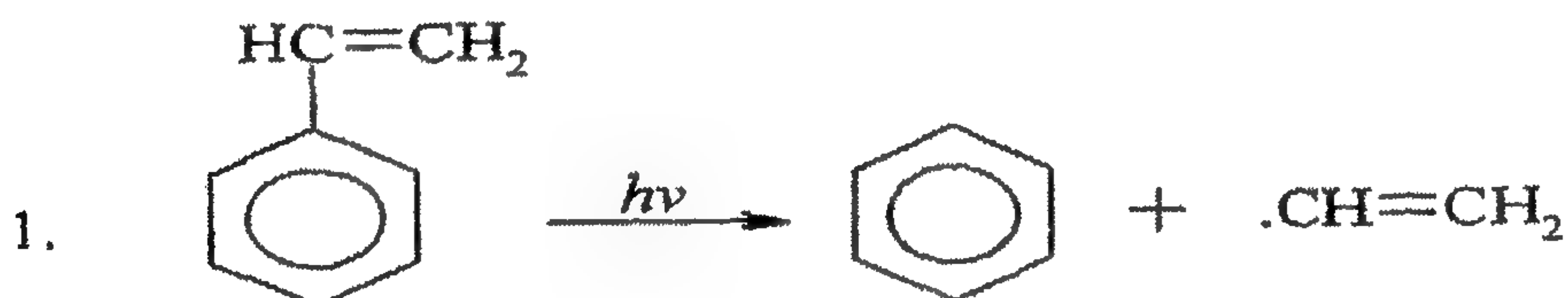
3.



ثانياً: المواد البادئة الضوئية: من المعروف أن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة، تتفكك أيضاً بتأثير الضوء مكونة جذور حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكربونيل والمركبات العضوية المعدنية، والمعادلات التالية توضح ذلك:



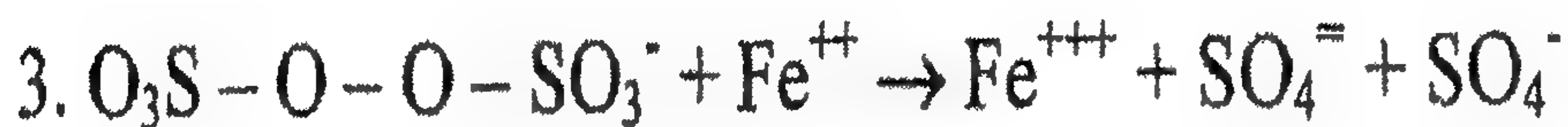
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومير نفسها، وذلك عند تعرضها لضوء لـة طول موجي معين، كما هو الحال مع الأستيرين على سبيل المثال، الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي:





ثالثاً: بادئات الأكسدة والأختزال: Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والأختزال في تكوين الجذور الحرة، وهذه خاصية هامة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارة منخفضة تتراوح ما بين (صفر - 50م⁵). وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة. وقد تكون تفاعلات الأكسدة والأختزال عضوية أو غير عضوية، ومن أمثلة هذه التفاعلات تفكك البيروكسيدات في وجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة:



ونجد بشكل مبدئي أنه بمجرد البدء في البلمرة بالجذور الحرة نحصل على القليل من بوليمرات السلاسل الفائقة الطول، وتكوين عدد أكبر من السلاسل المتوسطة الحجم. مما يوضح أن تفاعلات إنهاء السلسلة تحدث في هذا الوقت. وتعتبر تفاعلات الانتهاء المعتادة هي تراكب واتحاد الجذور الحرة وعدم الانتشار. والمعادلات التالية توضح هذه الجذور الحرة. ويلاحظ أنه في كلا نوعي الانتهاء تزال مواضع الجذور الحرة النشطة بالتحول التلقائي لمنتجات ثابتة. ونظراً لأن تركيز أنواع الجذور الحرة في تفاعل البلمرة يكون صغيراً بالمقارنة بالمتفاعلات الأخرى (على سبيل المثال، المونوميرات، المذيبات، والسلاسل المنتهية)، لذا فإن المعدل الخاص والذي تحدث عنده تفاعلات الانتهاء للجذور الحرة يكون صغيراً للغاية، ونحصل على سلاسل نامية نشطة ذات طول متوسط قبل انتهاء التفاعل.

Termination

Combination

Two polymer radicals combine to form a single, longer polymer chain.

Disproportionation

A polymer radical undergoes a reaction where one carbon atom is oxidized (forming a double bond) and another is reduced (forming a single bond), resulting in two separate polymer chains.

وتتغير الأهمية النسبية لعمليات الأنهاء مع طبيعة المونومير الذى يجرى بلمرته. وبالنسبة للأكريلونيتريل والأستيرين فإن الاتحاد هو العملية الأكثر أهمية. كما يوجد نوع آخر من التفاعلات هو انتقال السلسلة وهو ينتمى للبلمرة بنمو السلسلة بالجذور الحرة. وكما يدل الأسم فإن التفاعل يحرك جذر الكربون الحر من موضع لأخر بانتقال ذرة هيدروجين داخلية، كما هو موضح بالمعادلة التالية:

Polymer Chain $\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{---C---C---C---C---C---C} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \cdot \end{array}$

Polymer Chain $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} \\ | & | & | & | \\ \text{---C---C---C---C---} \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$

Intermolecular Hydrogen Transfer

Polymer Chain $\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{---C---C---C---C---C---C---H} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$

Polymer Chain $\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{R} & \cdot & \text{R} \\ | & | & | & | \\ \text{---C---C---C---C---} \\ | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ Polymer Chain

Polymer Chain $\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{R} & \text{H}_2 & & & \\ | & | & | & & & \\ \text{---C---C---C---} & \text{CHR} \\ | & | & | & & & \\ \text{H} & \text{H} & \cdot & & & \\ & & | & & & \\ & & \text{CH}_2 \\ & & | \\ & & \text{H} \end{array}$

Intramolecular Hydrogen Transfer

Polymer Chain $\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} & \text{H} & \text{R} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{---C---C---C---C---C---C---H} \\ | & | & | & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$

وتسود تفاعلات أنقال السلسلة بشكل خاص فى تفاعلات الجذور الحرة عند ضغوط عالية عند بلمرة الأيثيلين ، كما هو الحال عند تحضير البولى إيثيلين المنخفض الكثافة الذى يتميز بوجود شكل خارجى على صورة شبكة عشوائية عالية التفرع من الجزيئات الكبيرة.

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

أولاً: البولي إيثيلين المنخفض الكثافة: (Low Density Polyethylene (LDPE)

يحضر البولي إيثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة، ويكون هذا البوليمر متفرعاً، ولهذا السبب تكون كثافته منخفضة نسبياً، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات البوليمر.

تصنيع البولي إيثيلين المنخفض الكثافة: تعتبر الضغوط العالية المستخدمة في عملية البلمرة من أهم المشاكل التي تواجه صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة، وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة، ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة. وتجرى بلمرة الأيثيلين تحت ضغط يتراوح ما بين (1000 - 3000 ضغط جوى) وعند درجات حرارة عالية قد تصل إلى 250 م⁵. وتبلغ حرارة بلمرة الأيثيلين 800 سعر حرارى/ جرام وذلك مقارنة بحرارة بلمرة الأستيرين والتي تبلغ 164 سعر حرارى/ جرام. وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة التفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل لدرجة تفكك الأيثيلين ويتحلل إلى كربون وميثان وهيدروجين. وينتج عن هذا التفكك أنبعاث شديد للحرارة، وقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك حوالى 34000 سعر حرارى/ مول، ويضاف إلى ذلك أن سرعة التفاعل الكبيرة تستوجب الانتباه الشديد مع اتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل.

تقنيات بلمرة الأيثيلين: تستخدم لبلمرة الأيثيلين نوعان من التقنيات هما:

التقنية الأولى: تتضمن استخدام مفاعلات الضغط (الأوتوكليف) وتحتاج إلى معدات للتبريد والتحكم. وتستخدم هذه التقنية لتحضير البوليمر على نظام الدفعات (الوجبات) Batch system.

التقنية الثانية: تستعمل المفاعلات الأنبوبية، وفيها تحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج إلى معدات تحكم، وتصلح هذه التقنية لتحضير على النظام المستمر. وتستخدم فى بلمرة الأيثيلين أنواع مختلفة من المواد البادئة أهمها: الأوكسجين النقى،

والبيروكسيدات مثل: بيروكسيد البنزويل، والهيدروبيروكسيدات، ومركبات الآزو. ويتم ضغط المونومير الذى يحتوى على القليل من الأوكسيجين إلى المفاعل المسخن لدرجة حرارة 190م⁵ وتحت ضغط قدرة 1500 ضغط جوى. ويتم المحافظة على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالى 10 - 15 % ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل حتى يمكن فصل الأيثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل. وأخيراً يبرد مصهور البولى إيثيلين إلى أقل من درجة إنصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات.

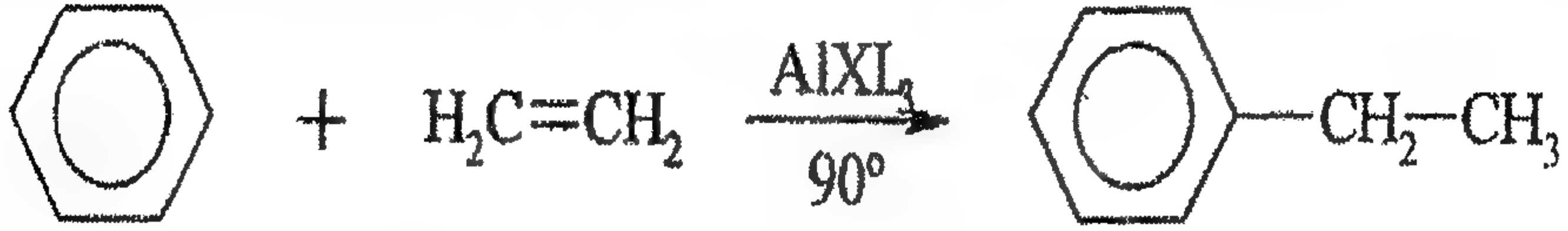
خصائص البولى إيثيلين الفيزيائية:

- تتراوح كثافته ما بين 91، . - 94، . جم/سم³.
- تبلغ نسبة البلورة crystallinity ما بين 50 - 60 %.
- لا يذوب فى معظم المذيبات عند درجات الحرارة العادية.
- تبلغ درجة انصهاره حوالى 120 - 130 م⁵.
- شديد المقاومة تجاه المواد الكيميائية مثل الأحماض والقلويات.
- يتميز بالمقاومة الخفيفة تجاه الظروف الجوية كالأوكسيجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون، ولذلك يضاف إلى البولى إيثيلين عادة مواد مثبتة ومضادات للأكسدة، ومن أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع الكربون الأسود.

ثانياً: البولى ستيرين وبعض مشتقاته الهامة؛

يعتبر البولى ستيرين من البوليمرات الزجاجية الهامة صناعياً، وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي 80م⁵. وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد، ويزوب فى العديد من المذيبات، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية مثل صناعة الأدوات المنزلية وصناعة البلاستيك المسامى الصلب. rigid foam

تحضير البولى ستيرين: يتم تحضيره من الأستيرين وهذا يحضر من البنزين والأيثيلين وذلك بإمرار الأيثيلين فى البنزين تحت ضغط فى وجود كلوريد الألومونيوم كعامل مساعد:



ثم تجرى لأيثيل البنزين الناتج عملية إزالة الهيدروجين وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أوكسيد الحديد أو الماغنسيوم في درجة حرارة 600م⁵ حيث يتكون الأستيرين ، ويتم تنقيته تنقيد جيدة قبل عملية البلمرة . ويخضر البولى ستيرين تحت ظروف بلمرة مختلفة ويعتمد ذلك على نوع الاستخدام النهائى له .

الطرق الصناعية لتحضير البولى ستيرين؛

البلمرة فى المستحلبات - البلمرة فى العوالق - البلمرة فى المحاليل - بلمرة الكتلة
ويستخدم لهذا الغرض مواد بادئة مناسبة مثل بيروكسيد البزويل . وتعد بلمرة الكتلة من أكثر هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعى وذلك على الرغم من مشاكل التبريد التى ترافق هذه التقنية .

ثالثاً: كوبوليمرات الأستيرين؛ Styrene Copolymers

يلمر الستيرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة . وأهم المونوميرات التى ييلمر معها الأستيرين ولها أهمية صناعية مركب البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الأستيرين بيوتادايين (SBR) styrene butadiene rubber وتكون نسبة الأستيرين فيه حوالى 25 % من وزنه ، ويحضر عادة بطريقة البلمرة من المستحلب .

رابعاً: مطاط النيتريل؛ Nitrile Rubber

يطلق اسم مطاط النيتريل على كوبوليمر الأستيرين مع البيوتادايين والأكريلونيتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط (ABS)

ولهذا المطاط خصائص متميزة مثل المقاومة (acry butadiene styrene) العالية لفعل الزيوت والدهون . ولذلك يستعمل بكثرة فى صناعة أنابيب نقل الجازولين

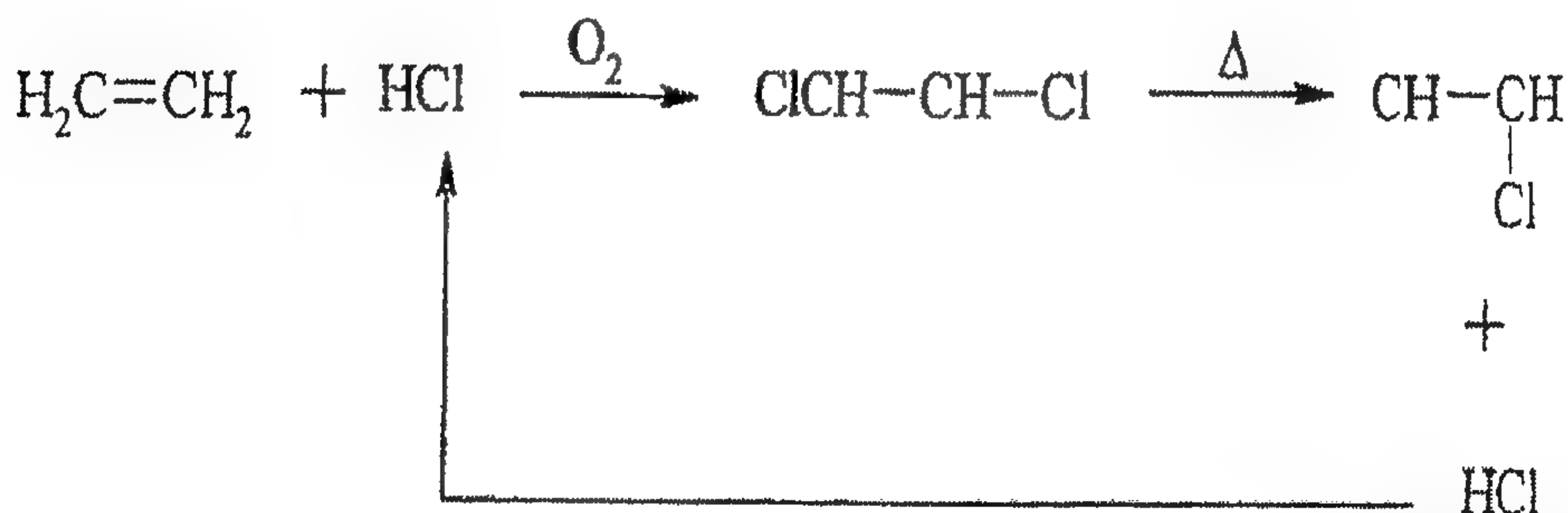
(بنزين السيارات) في صناعة مستودعات الوقود. كما يستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من الأسطح مثل الورق والجلد، وله بعض الاستخدامات الطلائية. وتبلغ نسبة الأكريلونيتريل في هذا المطاط حوالي 18 % بالنسبة للمطاط المتميز بالمقاومة المقبولة للدهون، وإلى 40 % بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة للدهون، ويحضر هذا المطاط بالبلمرية الأستحلابية وبطريقة مماثلة لبلمرية مطاط (SBR).

خامساً: بولى كلوريد الفينيل PVC؛

تعتبر البلمرية بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرية كلوريد الفينيل، ويحضر معظم إنتاج البولى كلوريد الفينيل بالبلمرية فى العوالق. وتجرى البلمرية عند درجة حرارة حوالي 50م⁵ وتحت ضغط قدرة 9 ضغط جوى، ويستخدم الضغط حتى يبقى كلوريد الفينيل فى الحالة السائلة. ودرجة غليان المونومير هي - 14م⁵، وتصل نسبة التحويل إلى 88 %. وبعد البلمرية تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف بوليمر بولى كلوريد الفينيل.

تحضير مونومير كلوريد الفينيل؛

ويحضر من الأيثيلين PVC كلوريد الفينيل هو المونومير المستخدم فى تحضير فى خطوتين هما: الخطوة الأولى: تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين فى وجود عوامل مساعدة لتكوين 1، 2 - داي كلوروايثان. الخطوة الثانية: يسخن المركب الناتج فى معزل عن الهواء لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذى يعاد استعماله فى المرحلة الأولى من العملية :

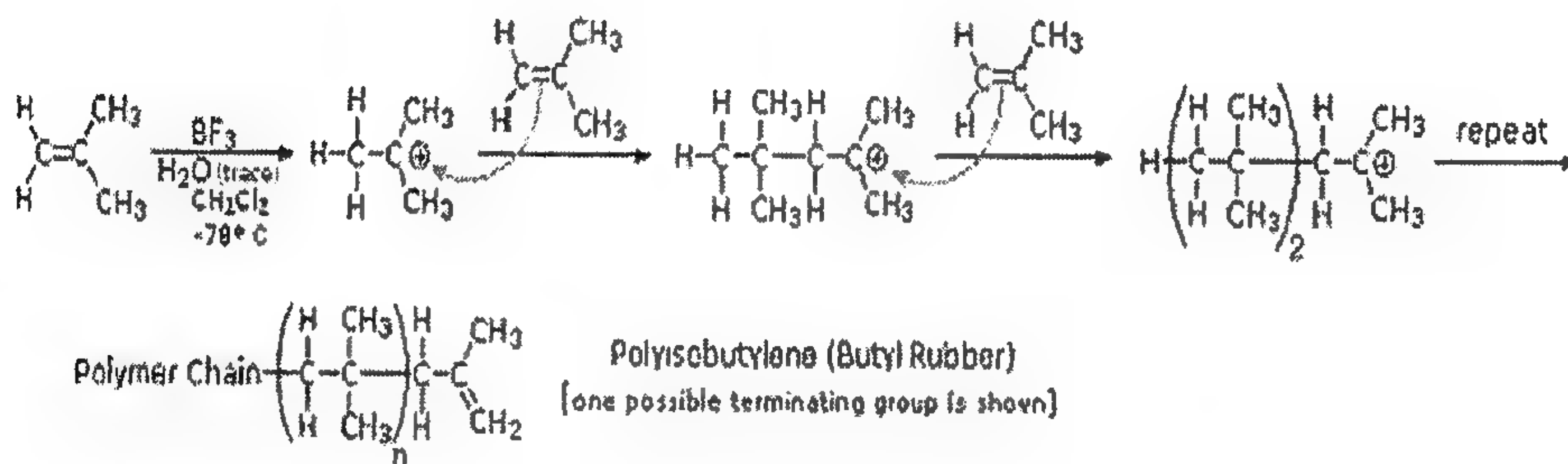


استخدامات بولى كلوريد الفينيل PVC :

يستخدم بوليمر PVC فى صناعة الورق والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة فى الصوبات الزجاجية، ويضاف إلى البوليمر المستخدم فى هذه الأغراض نسبة من فيثالات الداى أوكثيل تتراوح ما بين 20 - 30 % كمادة ملدنة. كما يستخدم PVC الملدن فى إنتاج الجلد الصناعى، والأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية.، وهى تحتوى على مايقارب 30 % من فوسفات ترى بيوتيل، وحوالى 5 % من المثبتات وبعض المواد المائلة والمواد الملدنة. وجدير بالذكر أن هذا النوع من PVC يكون مقاوماً للحرائق، ويفضل المركب الفوسفورى المقاوم للأشتعال. كما تستخدم كميات كبيرة من PVC فى صناعة الأنابيب البلاستيكية، وفى الأغراض الطلائية، وبعض المنتجات المنزلية.

2 - بلمرة نمو السلسلة الكاتيونية: Cationic chain-Groth polymerization

تعتبر بلمرة مركب أيزوبيويتيل (2 - ميثيل بروبين) بأثار قليلة من الأحماض القوية مثال على البلمرة الكاتيونية (الأيون موجب). والناتج وهو مركب بولى ايزوبيويتيلين عبارة عن مركب مطاطى لين درجة أنتقاله الزجاجى $T_g = -70$ والذى يستخدم للمواسير الداخلية. والعملية مشابهة للبلمرة بالجذور الحرة، كما هو موضح بالمعادلة التالية:

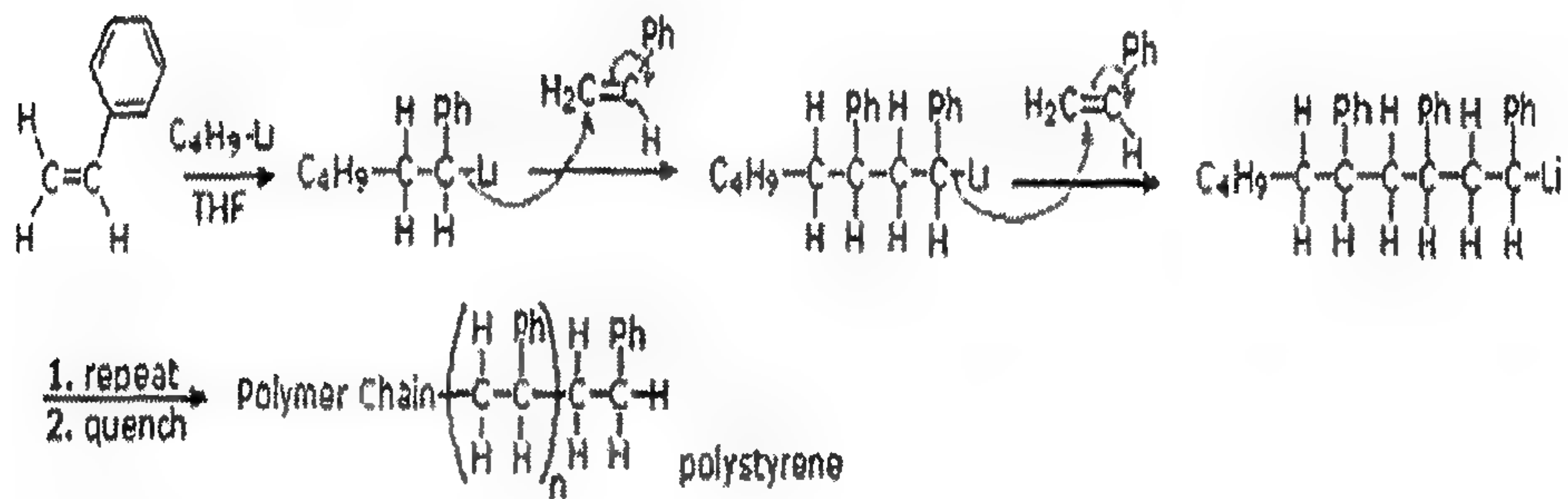


ويمكن بلمرة المونوميرات الحاملة لمجموعات كاتيونية ثابتة مثل الألكيل، الفينيل phenyl، والفينيل vinyl بالعمليات الكاتيونية. ومن المعتاد البدء عند درجة حرارة منخفضة فى محلول كلوريد الميثيل، والأحماض القوية مثل حامض HClO_4 ، أو أحماض لويس والتي تحتوى على كميات قليلة من الماء حيث تعمل كمواد بادئة للتفاعل. وعند

درجات الحرارة المنخفضة نجد أن تفاعلات انتقال السلسلة تكون نادرة في عمليات البلمرة هذه ، وبالتالي تكون البوليمرات الناتجة خطية ونظيفة تماماً (أى غير متفرعة).

3 - بلمرة نمو السلسلة الأنيونية، Anionic Chain-Growth polymerization

يتسبب معالجة محلول THF البارد مع 0,001 مكافىء من ن- بيوتيل ليثيوم بلمرة على الفور. وهو مثال للبلمرة الأنيونية (الأيون سالب) ، وتوضح المعادلات التالية مسار التفاعل. ويمكن إنهاء نمو السلسلة بالماء ، أو بثنائى أوكسيد الكربون ، ومن النادر حدوث انتقال السلسلة. وتعتبر المونوميرات التى لديها مكونات أستبدالية أنيونية ثابتة مثل الفينيل phenyl السيانو ، أو الكربونيل ، هى فقط الأرضية الجيدة لهذه التقنية من البلمرة. والكثير من البوليمرات الناتجة تكون ايزوتاكتيك isotactic كبيرة فى تركيبها ولها درجة عالية من البلورية.



وتتضمن الأجناس التى أستخدمت لبدء البلمرة الأنيونية المعادن القلوية ، والأميدات القلوية، وألكيل ليثيوم، ومصادر الكترونية متنوعة. ومن الناحية العملية تستخدم البلمرة الانيونية لانتاج الصمغ الفائق الجودة وهذه المادة عبارة عن مركب 2 - ميثيل سيانوأكريلات ورمز الكيمائى $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3$. وعند تعرضه للماء فإن الأمينات أو nucleophiles الأخرى تحدث البلمرة السريعة لهذا المونومير .

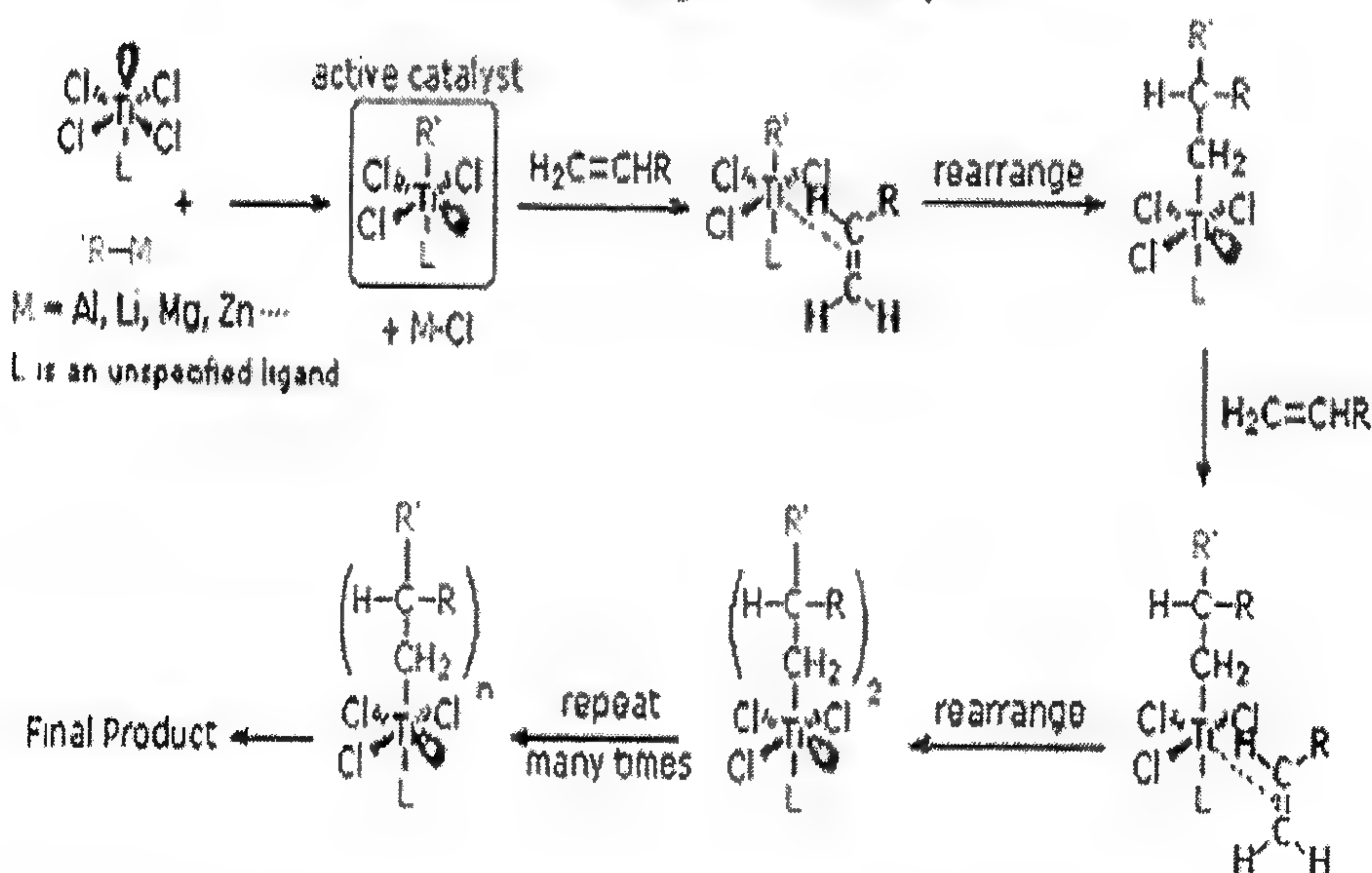
4 - البلمرة بالعامل المساعد زيجلر- ناتا،

تم تطوير طريقة نوعية فراغية عالية الكفاءة للبلمرة بالعامل المساعد بواسطة كارل زيجلر (المانى) وجوليو ناتا (إيطالى) خلال حقبة الخمسينيات من القرن العشرين ، حيث



أتاحت هذه الطريقة وللمرة الأولى تخليق بولى إيثيلين عالى الكثافة غير متفرع عالى الوزن الجزيئى، كما أمكن الحصول معملياً على المطاط الطبيعى من الأيزوبرين، وأمكن التحكم فى الشكل التركيبى للبولىميرات من أطراف الألكينات alkenes مثل البروبين (على سبيل المثال، بولىميرات ايزوتاكتيك isotactic وسينديوتاكتيك syndiotactic النقية). وفى حالة الأيثيلين تحدث البلمرة السريعة عند الضغط الجوى وعند درجات حرارة منخفضة إلى متوسطة لتعطى بولى إيثيلين عالى الكثافة قوى وأكثر بلورية عن البلمرة بالجذور الحرة (كما هو الحال فى البولى إيثيلين منخفض الكثافة). ويتم تحضير العامل المساعد زيغلر - ناتا بتفاعل هاليدات معادن أنتقالية معينة مع مركبات متفاعلة عضوية معدنية organometallic reagents مثل ألكيل ألومونيوم، مفاعلات ليثيوم و زنك. ويتكون العامل المساعد بتفاعل ثلاثى إيثيلين الومونيوم مع رابع كلوريد التيتانيوم. كما أمكن استعمال معادن أخرى بكفاءة مثل الفانديوم والزركونيوم. ويوضح المخطط التالى آلية واحدة لهذا التفاعل

A Mechanism for Ziegler-Natta Catalysis



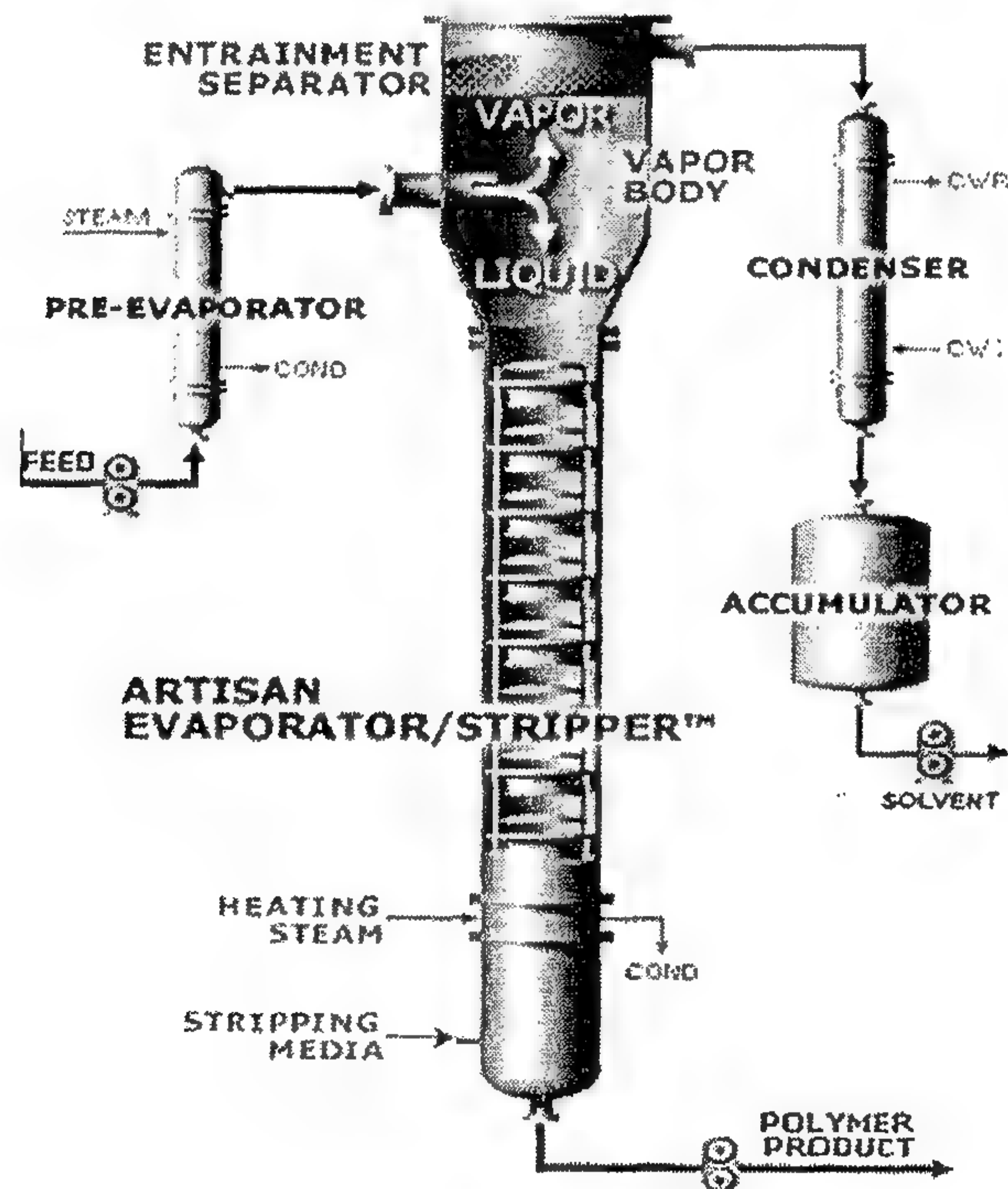
الطرق الأساسية لبلمرة البوليمرات:

لقد طورت العديد من التكنولوجيات لبلمرة المونوميرات المختلفة سواء تلك المستخدمة في إنتاج بوليمرات الأضافة أو البوليمرات التكثيفية، وقد وجدت ظروف مناسبة لبلمرة عدد كبير من المونوميرات المكونة للبوليمرات الهامة صناعياً، وكل نوع من التكنولوجيا يعتبر مناسب لنوع معين من البوليمرات، وملائمة أيضاً لإنتاج بوليمر لأستخدام معين. وتباين نقاوة البوليمر المنتج من تكنولوجيا إلى أخرى. وتقسم عادة الظروف حسب تجانس وسط البلمرة، فإما أن تكون البلمرة متجانسة، أو غير متجانسة، وكل نوع منها يتضمن عدد من عمليات البلمرة. ويقصد بالبلمرة المتجانسة وجود كل من البوليمر والمونومير والعامل المساعد (البادىء) في طور واحد، أما في حالة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة، فتسمى مثل هذه البلمرة بالبلمرة غير المتجانسة.

بلمرة الكتلة: Mass or Bulk Polymerization

يتضمن هذا النوع بلمرة المونومير النقي في وجود البادىء، وسوف نتعرض في السطور التالية إلى أنظمة البلمرة التي يكون فيها البوليمر ذائِباً في المونومير. وفي هذه الحالة يبقى وسط البلمرة متجانساً خلال عملية البلمرة. وتتصف هذه الأنظمة من البلمرة ببساطة المعدات المستخدمة ونقاوة البوليمر. وتنتج حسب هذه التكنولوجيا بعض البوليمرات على النطاق الصناعي مثل البولى ستيرين وبعض كوبوليمراته وبولى ميثيل ميثا أكريلات. وتوجد بعض الصعوبات التقنية في هذه الطرق من البلمرة مثل صعوبة تبريد مزيج البلمرة، والسيطرة على درجة حرارة التفاعل، لأن معظم تفاعلات البلمرة هي تفاعلات طاردة (باعثة) للحرارة، وخاصة تفاعلات بلمرة مونوميرات الفينيل، ويرجع سبب ذلك إلى أنه عندما يتحول قسم من المونومير إلى البوليمر تزداد لزوجة وسط البلمرة إلى الحد الذى يصبح فيه تحريك المزيج صعباً. ويؤدى ذلك بدوره إلى إرتفاع درجة الحرارة عند نقاط معينة مما ينتج عنه تفكك البوليمر وإلى نقصان وزنة الجزيئى. وقد تؤدى إلى حدوث تفاعلات جانبية مثل تفاعلات السلسلة إلى المونومير وإلى البوليمر مسببة تكوين بوليمر متفرع. ولغرض تفادى هذه الصعوبات تجرى بلمرة الكتلة بنسب تحويل منخفضة نسبياً بحدود 30 - 60 %. وإن البوليمر المتبقى إما أن تكمل بلمرته في مرحلة لاحقة أو يفصل من البوليمر ويعاد بلمرته.

إن بلمرة المونومير على مرحلتين تتم كالتالي: تجرى بلمرة المونومير مضافاً إليه البادىء، إن أستوجب وجودة إلى نسب تحويل منخفضة، ثم تجرى إكمال بلمرة المونومير المتبقى على هيئة طبقات رقيقة يسهل انتقال الحرارة منها، وذلك إما بضخ المزيج اللزج خلال شبكة من الأنابيب الرفيعة، أو تسقط على هيئة كرات من برج مرتفع. ففي الحالة البولى ستيرين مثلاً تجرى بلمرة المونومير فى المرحلة الأولى إلى نسبة تحويل تبلغ 23 - 30 % فى مفاعل يحيط به غلاف للتبريد يجرى فيه سائل التبريد. وعند درجة حرارة تبلغ 90م° يسقط هذا المزيج من أعلى برج يبلغ ارتفاعه ستة أمتار وقطرة 75سم مزود بملفات للتسخين والتبريد بغرض السيطرة على درجة حرارة البرج. ويتم فى هذا البرج المحافظة على درجة الحرارة بحيث لا تتعدى درجة غليان البولى ستيرين (140م°) إلى أن تبلغ نسبة التحويل نسبة عالية. ففي هذه المرحلة (الجزء السفلى من البرج) تصل درجة الحرارة إلى 200م° حيث يكون البولى ستيرين الناتج على هيئة مصهور يتجمع فى أسفل البرج والذي بدوره يسحب بواسطة باثقات خاصة تحول البوليمر إلى حبيبات البولى ستيرين الجاهزة للتصنيع.



شكل (50) نظام إذابة البوليمر بالمذيب واستخلاصه.

وقد تجرى بلمرة الكتلة فى نظام يتألف من عدد من المفاعلات المربوطة مع بعضها تتخللها وحدات للتبريد. وفى هذه العمليات تزداد نسبة التحويل تدريجياً إلى أن تبلغ الحد المرغوب فيه. وتوجد فى الوقت الحاضر عمليات صناعية لبلمرة الكتلة المستمرة للبولى ستيرين، ويتم فيها إضافة نسبة قليلة من مذيب مناسب إلى وسط البلمرة مثل الطولوين أو أليل بنزين، بغرض تقليل لزوجة مزيج البلمرة ولبلوغ نسبة تحويل عالية نسبياً. وفى المراحل الأخيرة من البلمرة يبقى البوليمر المتبقى تحت ضغط مخلخل يبلغ 70 سم زئبق بغرض زيادة نسبة التحويل.

جدول (20)

مقارنة بين عمليات إنتاج البولى ستيرين بواسطة بلمرة الكتلة المستمرة والبلمرة فى العالق بالطريقة المتقطعة.

وجه المقارنة	بلمرة الكتلة	البلمرة فى العالق
أ- الناحية الاقتصادية: تكاليف المواد الأولية / التشغيل والسيطرة / التلوث	رخيصة / سهلة / قليل جداً	مكلفة وخاصة المواد العالقة والبادئات فيها الكثير من المشاكل ويحدث تلوث كثير فى الماء المستخدم كوسط عالق.
مواصفات الإنتاج: الشفافية / ثبات المواصفات	ممتاز ثابتة	متوسطة بسبب تلوث البوليمر بالمواد العالقة والبادئات تتغير من وجهة لأخرى.
ج- الناحية التقنية: تغير مواصفات الإنتاج	ترافق العملية صعوبات فى المزج والتحريك وانتقال الحرارة بسبب اللزوجة العالية. صعبة.	ترافق العملية صعوبات متعلقة بغسل وتنظيف البوليمر من المواد العالقة. سهلة.



وتعتبر بلمرة الكتلة بالنسبة لتحضير البوليمرات التكتيفية أبسط نسبياً مما في حالة بلمرة الأضافة ويعود سبب ذلك إلى أن تفاعلات التكتيف تبعث حرارة قليلة نسبياً، وبالتالي تكون مشكلة التبريد وانتقال الحرارة بسيطة وسهلة نسبياً. والذي يحدث عادة هو تسخين مزيج البلمرة بغرض بلوغ درجة الحرارة المناسبة للبلمرة التكتيفية. ومن ناحية أخرى نجد أن معدل الزيادة في لزوجة مزيج البلمرة يكون أقل بكثير مما في حالة بلمرة الأضافة وذلك لأن في البلمرة التكتيفية يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر زيادة ملحوظة عند المراحل النهائية من البلمرة، أي عند نسبة التحويل العالية جداً. غير أنه في بلمرة الأضافة يتكون البوليمر ذي الوزن الجزيئي العالي عند المراحل الأولى من البلمرة لذلك تزداد لزوجة مزيج البلمرة منذ بداية تفاعل البلمرة. ويستفاد عادة في البلمرة التكتيفية من النواتج العرضية المرافقة لتفاعل البلمرة في السيطرة على درجة حرارة البلمرة وذلك بالسيطرة على سرعة تبخيرها وإزالتها من مزيج البلمرة. إن جميع هذه العوامل تجعل السيطرة على بلمرة الأضافة الكتلية أصعب بكثير من السيطرة على البلمرة التكتيفية الكتلية. بعض أنواع بلمرة الكتلة كما في حالة بلمرة الكتلة للبولي ميثيل ميثا أكريلات وبولي ميثيل أكريلات والبولي ستيرين يلاحظ في مرحلة متقدمة من التفاعل زيادة مفاجئة في سرعة البلمرة والوزن الجزيئي وتعزى هذه الظاهرة إلى التعجيل الذاتي.



الفصل الثامن

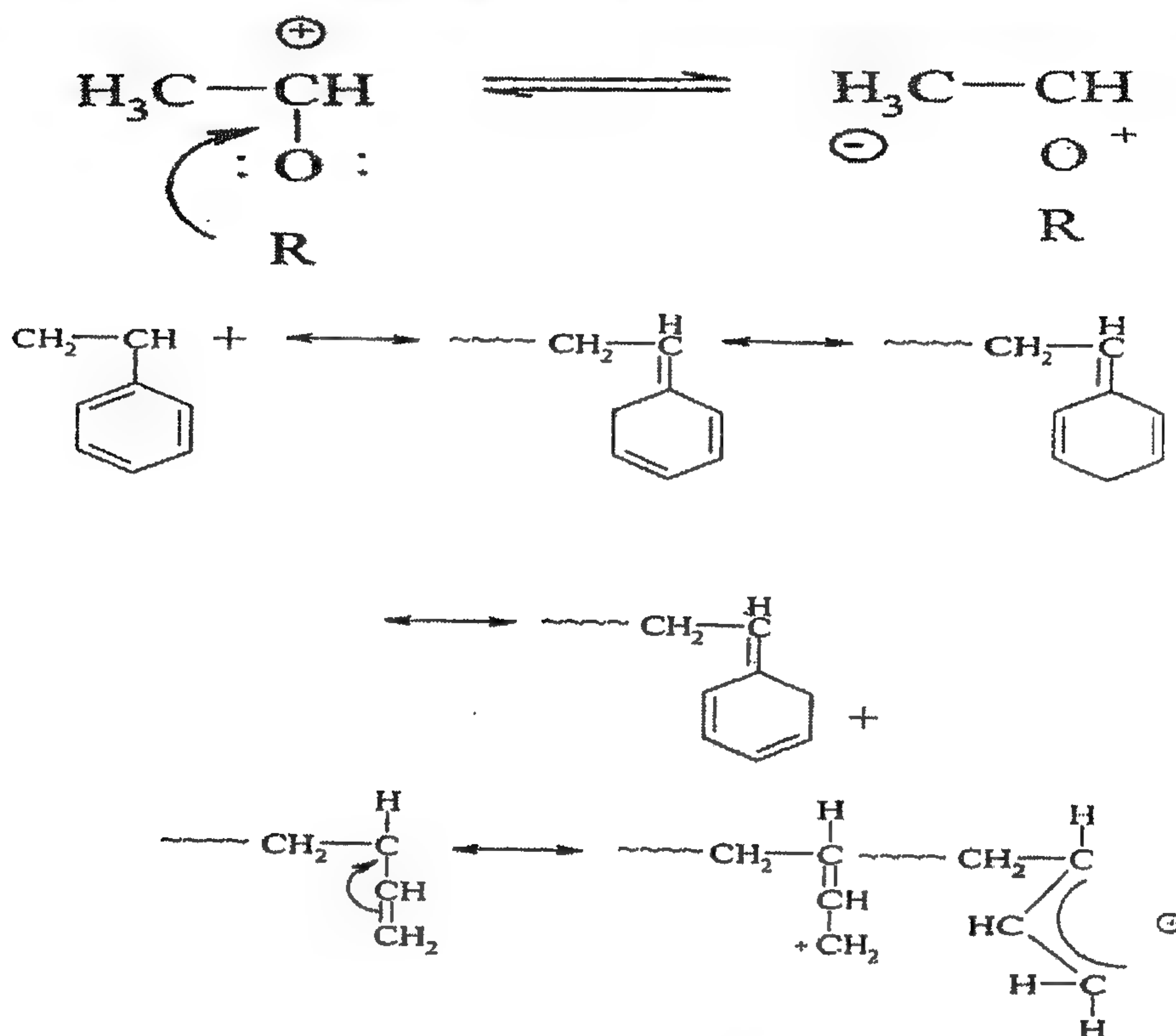
البلمرة الأيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

مقدمة: تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة موجبة كاتيونية أو سالبة أنيونية وتسمى هذه الأيونات في الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم carbonium ions أو أيونات الكربونيون carbonion ions على التوالي. وتشتمل مرحلة البدء الأيونية أنتقال أيون أو مزدوج أيوني ion pair أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي، ويسمى الآخر بالأيون المرافق ion counter الذي يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي، وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية. أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومير بين المزدوج الأيوني وإضافة إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً. وتمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن، أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث مطلقاً بطريقة ازدواج الأيونات coupling كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

أولاً: البلمرة الكاتيونية: يجب أن تكون المونوميرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين أيون الكربونيوم الثابت، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للألكترونات في موقع ملائم من الجزيئة، بحيث تقلل من شحنة الأيون الموجب. ويأتى ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي:





المواد البادئة المستخدمة في البلمرة الكاتيونية:

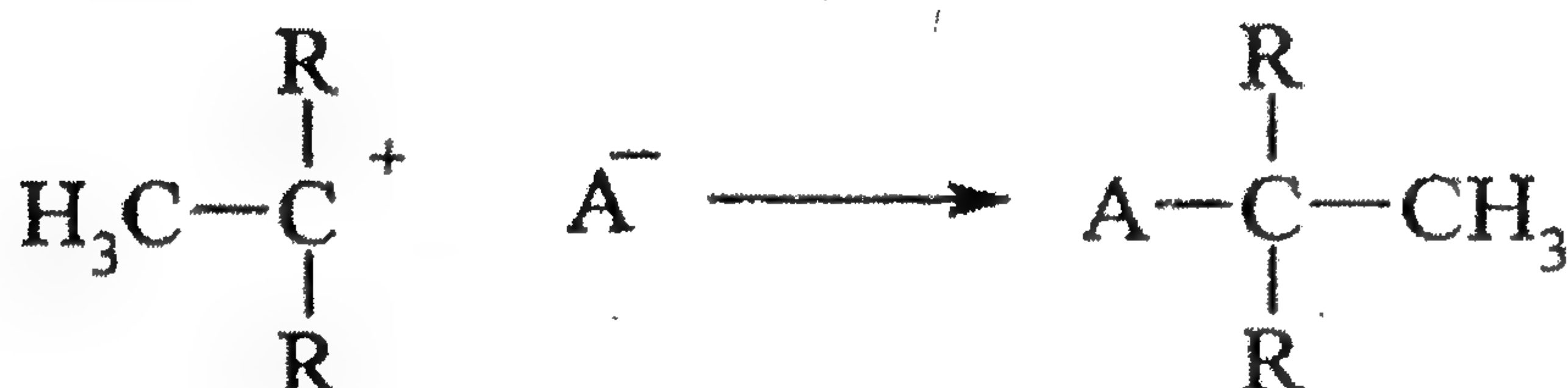
تستخدم لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من المواد البادئة initiators القادرة على بلمرة المونوميرات التي تحتوى على مجموعات معوضة واهبة للألكترونات وهى كما يلى:

1 - الأحماض البروتونية: تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزيئة الأولفين. ويجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً. ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون فى جزيئة الحامض نيوكلوفيل ضعيف، وسوف يؤدي الأيون السالب المرافق إلى إنهاء تفاعل البلمرة بأرتباطة مع المركز النامى برابطة تساهمية قوية كما يلى:



مزدوج أيوني Ion pair

وإذا كان الأيون السالب (A) باحث قوى عن النواة فسوف يحدث التفاعل التالي:



ولذا يستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض ، وذلك لميل الهاليد السالب الذى يعتبر قوياً فى البحث عن النواة. ومن الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك Perchloric acid وحامض الكبريتيك وحامض الفوسفوريك ، إلا أن الوزن الجزيئى الناتج بإستخدام هذه المواد البادئة يكون منخفضاً نسبياً ومفيداً فى بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمواد مضافة للجازولين وفى وقود الديزل وكمواد طلائية ومركبات صمغية.

2 - أحماض لويس: تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية

واهم هذه المواد البادئة هي:

1 . كلوريد الألومونيوم اللامائى 2 . ثالث فلوريد البورون BF_3

3 . كلوريد القصدير SnCl_4 4 . كلوريد الخارصين ZnCl_2

5 . بروميد التيليريوم TiBr_4

وهذه المواد البادئة فعالة لبلمرة العديد من المونوميرات فى درجات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية الهامة التى تحضر بهذه المواد البادئة المطاط البيوتيلى والبولى ايزوبرين .

3 - العوامل المساعدة الأخرى: منها اليود وآيون النحاسيك وآيون الأوكسونيوم ، وبعض الأشعاعات ذات الطاقة العالية .

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة باللمرة الكاتيونية:

من أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة اللمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي: البولى ايزوبرين المعروف بإسم مطاط الأيزوبرين ، والبولى ايزوبيوتين ويعرف تجارياً بإسم المطاط البيوتيلى . وتتم بلمرة الأيزوبيوتين فى وجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم فى تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومونيوم $AlCl_3$ ويعتمد الوزن الجزيئى الناتج للبوليمر فى اللمرة الكاتيونية على درجة حرارة البوليمر: فى درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر لة وزن جزيئى منخفض نسبياً . وعند إجراء بلمرة الأيزوبيوتين باستخدام كلوريد الألومونيوم أو ثالث كلوريد البورون كمعامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح ما بين صفر - 50 م⁵ يكون الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج فى حدود 3000 ويكون مادة لزجة تضاف إلى زيوت التشحيم أو إلى وقود الديزل .

وعند إجراء اللمرة فى درجات حرارة منخفضة تصل إلى 110 م⁵ فإن معدل سرعة انتقال السلسلة تكون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك يتكون بوليمر ذو وزن جزيئى عال جداً يصل إلى مئات الآلاف .

اللمرة الأنونية

عندما تكون المراكز الفعالة أنيونات تسمى اللمرة فى هذه الحالة اللمرة الأنونية ، وهى تشترك مع اللمرة الكاتيونية فى العديد من الخواص .

الخواص المشتركة بين اللمرة الأنونية واللمرة الكاتيونية:

- 1 - طبيعة المركز الفعال الذى يكون مزدوج أيونى فى معظم الحالات وأعتقاد سرعة اللمرة أعتقاداً كبير على مدى تقارب جزيئى المزدوج الأيونى من بعضها .
- 2 - ظروف اللمرة وتقنياتها متشابهة حيث أن اللمرة الأنونية تجرى فى المحاليل أو فى المونومير ذاتة (بلمرة الكتلة) كما فى اللمرة الكاتيونية .

3 - سرعة التفاعل العالية جداً.

المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية:

يجب أن تكون مونوميرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنيونية تحتوى على مجموعات معوضة وساحبة للألكترونات فى المواقع المناسبة من الجزيء، بحيث أنها تقلل من الكثافة الألكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث وعن طريق الرنين، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم فى تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلى أى الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الأيوني، وذلك بسبب الأستقطاب الذى يحدث فى جزيئة الفينيل، ومن المجموعات الساحبة للألكترونات مجموعة النيتريل (CN)، ومجموعة الكربونيل (-C=O-) الموجودة فى جزيئات الألدريد أو الكيتونات أو الأسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات. ويمكن أن تكون الجزيئة المعوضة كما يلى:



المزدوج الأيوني

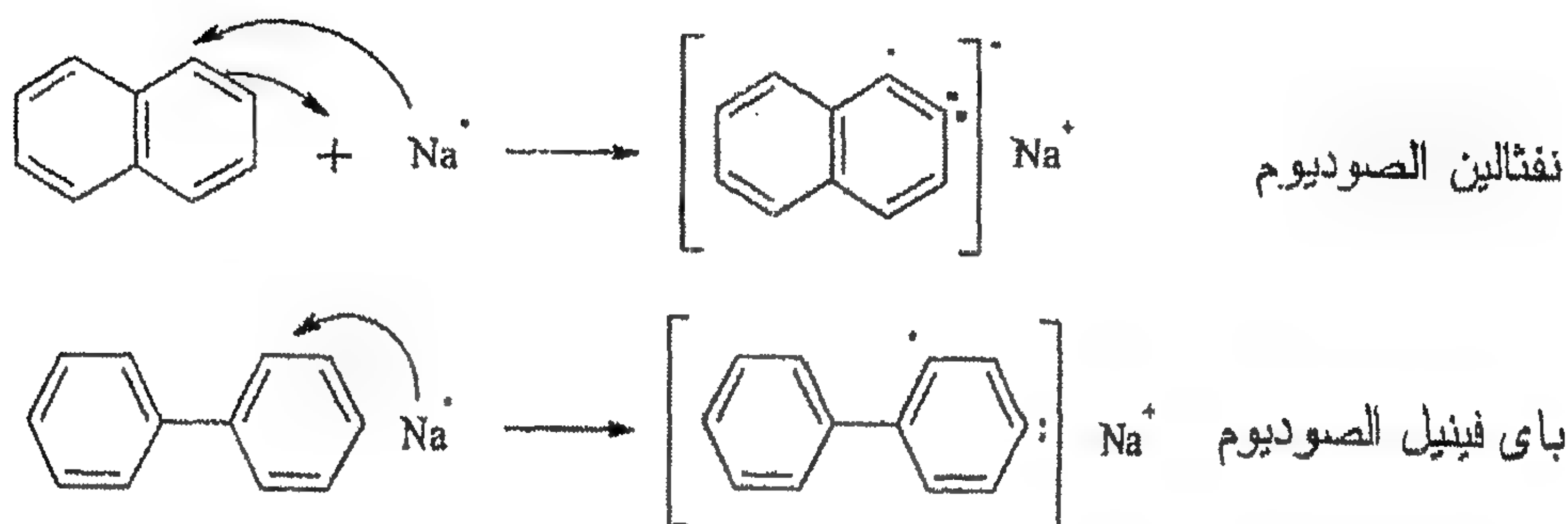
فلو فرضنا أن المونومير هو أكريلونتريل (CN-CH₂=CH) فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلى:



المواد البادئة المستخدمة فى البلمرة الأنيونية:

أولاً: الفلزات القلوية: يستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القوية مثل الصوديوم على سبيل المثال. وتبدأ البلمرة الأنيونية بانتقال الألكترون من الفلز القلوى إلى المونومير فى وجود بعض المركبات الأروماتية المتعدد الحلقات مثل النفثالين أو الباي فينيل

biphenyl وغيرها ، حيث ينتقل الألكترون في البداية من المعدن إلى المركب الأروماتى مكوناً الأنيون والجذر الحر فى نفس الجزيئة (aromatic free radical anion) مثل نفتالين الصوديوم (تفاعل 1) ، وبأى فينيل الصوديوم (2) .



وكثيراً ما تستخدم المعادن القلوية كمواد بادئة بعد إذابتها فى الأمونيا المسالة .
 ثانياً: الكيلات الفلزات: يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنيونية ، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هى الألكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم وتراى فينيل ميثيل الصوديوم .

ثالثاً: أميدات الفلزات: تعد أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلمرة الأنيونية ، ومن أهم الأميدات المستعملة أميد الصوديوم وأميد البوتاسيوم فى الأمونيا المسالة .

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنيونية:

تستخدم هذه الطريقة فى تحضير العديد من البوليمرات الهامة صناعياً منها: بولى بيوتادايين ، والبولى ايزوبرين ، ومركبات كربونيل خاصة ، وكذلك راتنج الأسيتال والتي تمتاز بصفات ميكانيكية ممتازة ولذلك أصبحت محل العديد من المعادن فى الكثير من الاستخدامات الهندسية ، ولذلك فهى تعرف بإسم البلاستيكات الهندسية . وتنتج راتنجات الأسيتال من بلمرة الفورمالدهيد أو الثلاثى أوكسان وهو مركب حلقى يتكون من ارتباط ثلاثة جزيئات من الفورمالدهيد .

العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية:

أ- تأثير درجة الحرارة: تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً تحت الصفر المئوي، ومما يسهل البلمرة في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة. كما أن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء، أي أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر، وبالتالي يتكون بوليمر منخفض الوزن الجزيئي. ولقد ثبت أنه مع زيادة درجة الحرارة تزداد سرعة تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير، أو إلى المذيب، وبالتالي تخفض الوزن الجزيئي للبوليمر. كما وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج، فكلما انخفضت درجة الحرارة، كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً من الناحية الفراغية.

ب- تأثير المذيب: لقطبية المذيب المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة، وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج. ويرجع السبب في ذلك إلى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الأيونية، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة في البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب.

ج- تأثير الأيون المرافق: للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة التكاثر، فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً الأسيتيرين باستخدام اليود كمادة بادئة تارة وحامض البيركلوريك تارة أخرى، وذلك بإستعمال المذيب 1، 2 - داي كلوروإيثان dichloroethane عند درجة حرارة 25 م⁵ في الحالتين، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة تكون 0،003 و 17 على التوالي.

الفصل التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

مقدمة: يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات يتم تصنيفها أحياناً ضمن بوليمرات الأضافة لعدد من الاسباب منها: عدم تكوين نواتج ثانوية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الأضافة. وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البوليمرات التكتيفية لوجود مجموعات رابطة بين الوحدات التركيبية، كما وجد أن قابلية بلمرة هذه المونوميرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية.

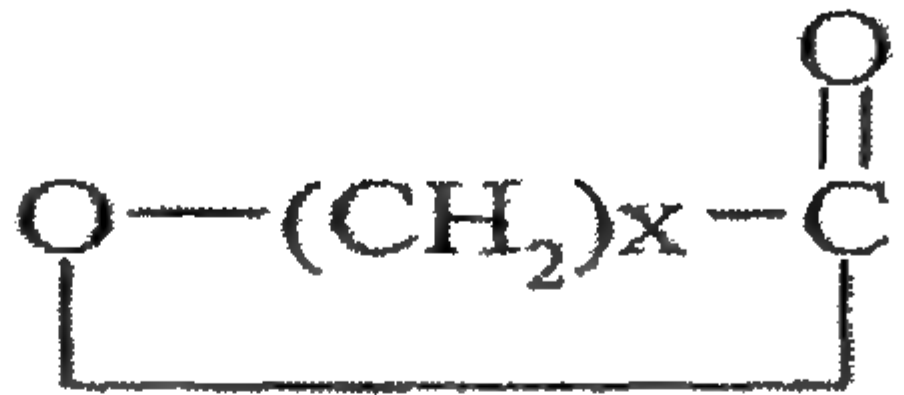
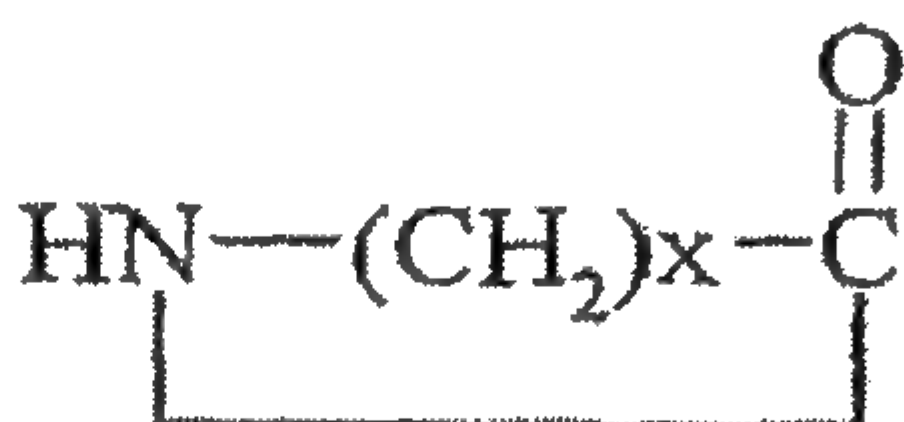
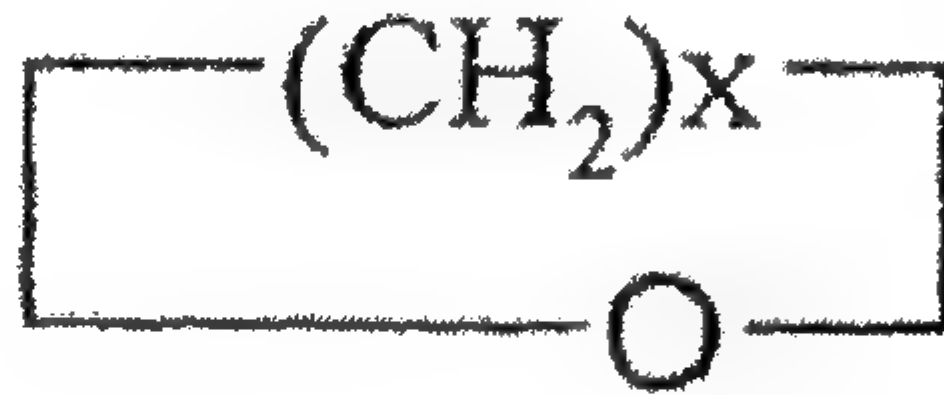
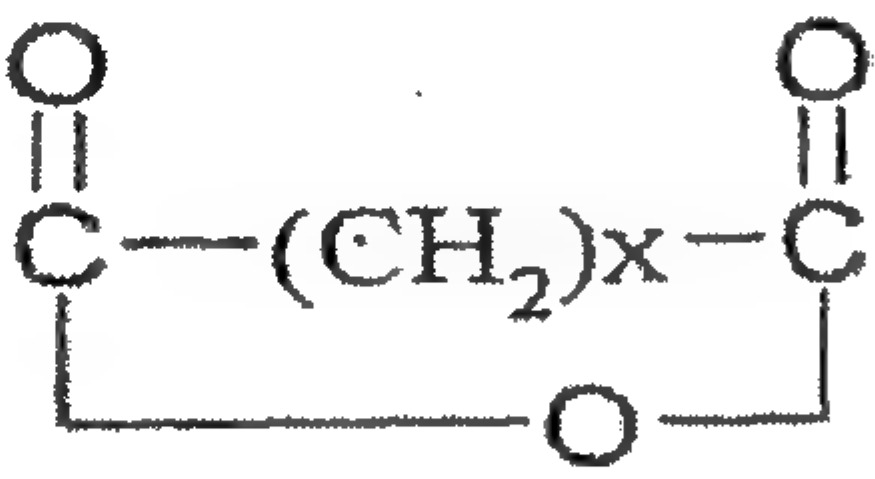
العوامل المحددة لبلمرة مونوميرات البلمرة الحلقية:

1 - مدى فاعلية المجموعات الدالة في الحلقة: إن فاعلية المجموعات الدالة في المركبات الحلقية لا تختلف كثيراً عن فعاليتها في المركبات العضوية غير الحلقية المناظرة لها، إلا أن الشكل الحلقى للجزيئة يؤدي إلى بعض الفروق.

2 - العامل الحفاز: لا يختلف دور العامل الحفاز أو العامل البادئ كثيراً عن دور العوامل الحفازة والمواد البادئة في تحضير البوليمرات التكتيفية، أو بوليمرات الأضافة.

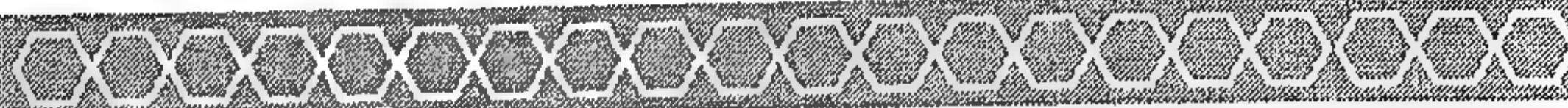
3 - تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها: لحجم الحلقة في المونومير تأثير كبير على فعاليتها، وبشكل عام تكون المونوميرات الحلقية القليلة الأستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة. ويمكن القول إن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقات، ويلى ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من 8 - 11 ذرة. أما المونوميرات الخماسية والسداسية وحتى السباعية منها إلى حد ما، فإنها تعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها.

جدول رقم (21) بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها.

تركيب البوليمر	التركيب الكيميائي للمونومير	المونومير الحلقى
اللاكتون		$\left[\text{O} - (\text{CH}_2)_x - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$
اللاكتام		$\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_x - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$
الأثير الحلقى		$\left[(\text{CH}_2)_x - \text{O} \right]_n$
الأحماض الالمائية الحلقية		$\left[\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_x - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_n$

ولا تتبلر الأوليفينات الحلقية عن طريق الرابطة الفينيلية بسبب الأعاقة الفراغية، ولكن يمكن لبعض الالكينات الحلقية القيام بالبلورة بطريقتين هما:

- 1 - عن طريق الأضافة إلى الرابطة المزدوجة أى فتح الرابطة المزدوجة.
- 2 - حيث أن القوة Ring Opening Polymerization عن طريق أنفتاح الحلقة الدافعة للبلورة فى هذه المونوميرات تأتى بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة للغاية.

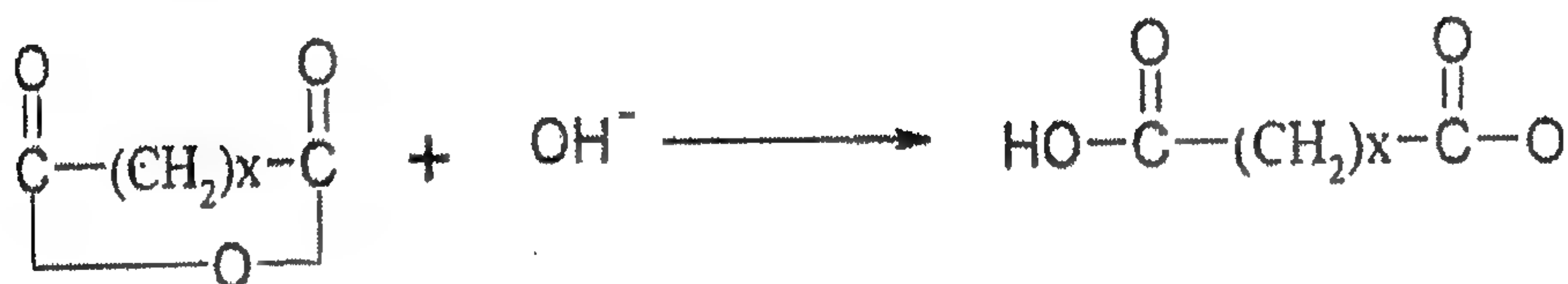


ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات:

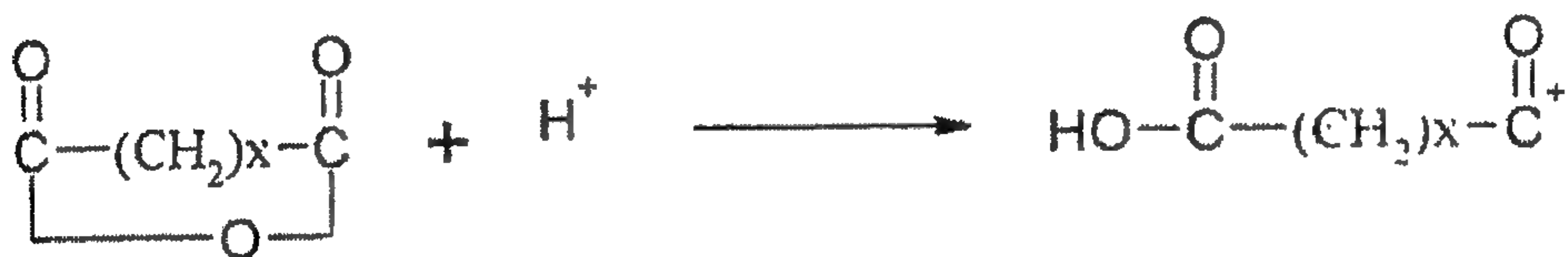
يمكن بلمرة المونوميرات الحلقية باستعمال البادئات الأيونية أو الجزيئية، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركباً أيونياً أو جزيئياً متعادلاً، وهذا يكون مركز فعال قادر على إضافة المزيد من المونوميرات الحلقية كما يلي:



المركز الفعال الجزيئي



مركز فعال أنيوني



مركز فعال كاتيوني

ومن العوامل الأيونية الكثيرة الأستعمال في بلمرة المونوميرات الحلقية: الصوديوم، و



ولقد وجد أن المواد البادئة الأيونية أكثر فعالية من المواد البادئة الجزيئية، وبالتالي يقتصر استعمال المواد الأخيرة على بلمرة المونوميرات الحلقية الفعالة جداً. ويلاحظ أن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية للمركبات الحلقية هي نفس العوامل في البلمرة الأيونية لمونوميرات الفينيل كتأثير المذيب والأيون المرافق ودرجة الحرارة: وهناك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية وبين ميكانيكيتي البلمرة ذات النمو المتسلسل، والبلمرة ذات النمو التدريجي. فتشبه الأولى من حيث إضافة المونومير على

المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء ، كما أن البلمرة تتضمن المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل . أما تشابة ميكانيكيته لميكانيكية البلمرة التكثيفية فيمكن في اعتماد الوزن الجزيئي للبوليمر على زمن البلمرة في معظم حالات بلمرة المونوميرات الحلقية ، أى أن الوزن الجزيئي للبوليمرات يزداد تدريجياً وببطء خلال عملية البلمرة .

بلمرة الأثيرات الحلقية؛

تعتبر الرابطة الأثيرية من الارتباطات القوية ، ولذا تعتبر هذه المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجتين الكترونييتين غير مشتركة في تكوين الروابط . وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرابعة الحلقة . أما الأثيرات الخماسية الحلقة فلا تتبلر بسهولة . وإذا كانت الأثيرات الخماسية الحلقة استبدالية أو سداسية الحلقات فهي لا تتبلر على الإطلاق .

البلمرة الأنيونية للأثيرات الحلقية؛

تعتبر بلمرة الأثيرات الحلقية هامة جداً من الناحية الصناعية وأكثرها أهمية هي بلمرة :
أوكسيد الأيثيلين - بلمرة أوكسيد البروبيلين وهما يتبلران أنيونياً باستخدام مواد بادئة مثل :
الهيدروكسيدات ، والألكوكسيدات ، وبعض أكاسيد الفلزات ، وبعض المركبات العضوية المعدنية ، وبعض القواعد الأخرى .

حساب درجة البلمرة عند زمن معين t؛

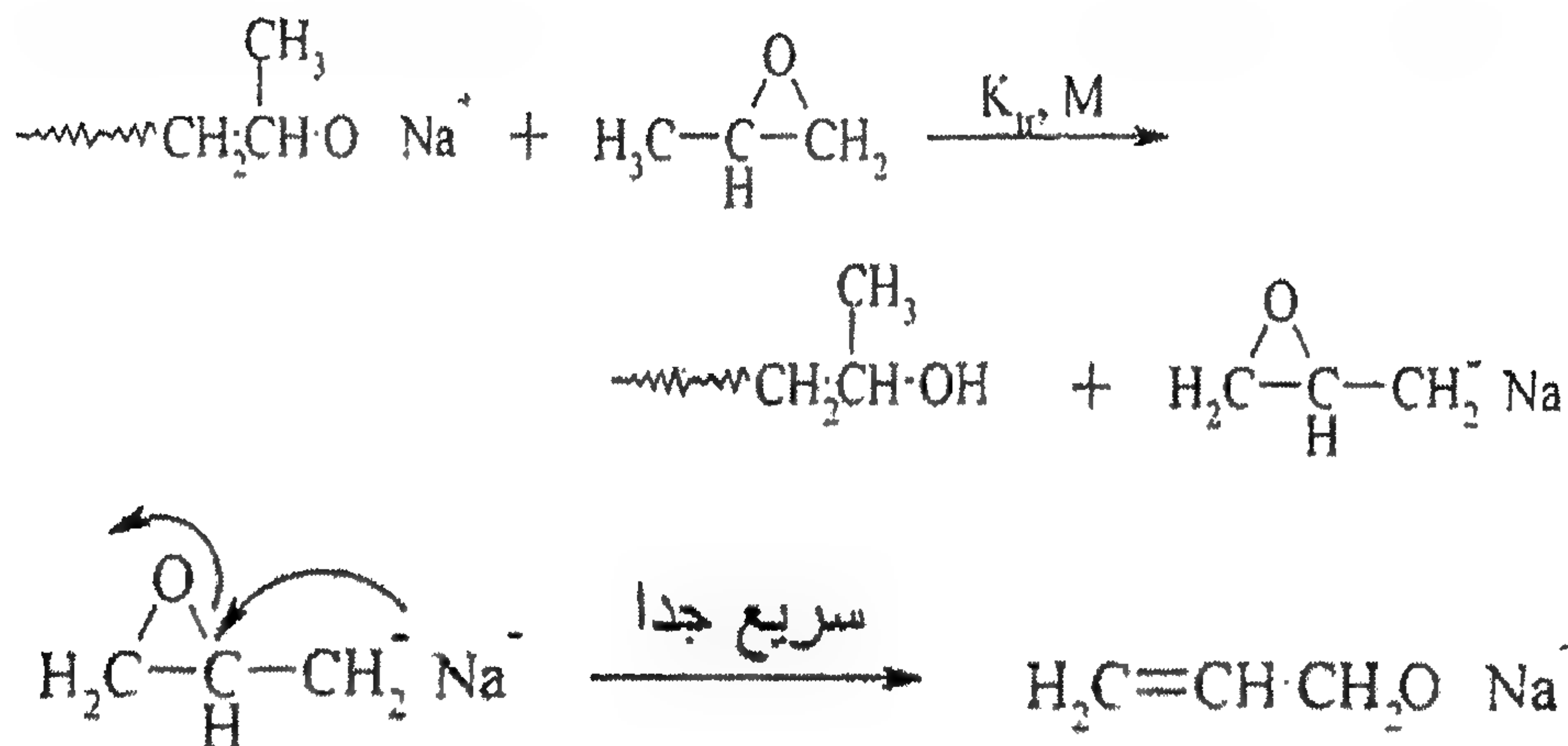
عندما يعتمد الوزن الجزيئي على زمن البلمرة ، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين وذلك بتعيين نسبة المونومير اللازم للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة التالية:

درجة البلمرة عند زمن معين = تركيز المونومير الأولي - تركيز المونومير المتبقى
بعد مرور مدة من الزمن / تركيز العامل المساعد الأولي .

ويكون البوليمر الناتج من بلمرة الأيوكسيدات عادة منخفض في الوزن الجزيئي نسبياً ، أى أقل من 5000 ومن النادر أن يبلغ الوزن الجزيئي للبوليمر 10000 وسبب ذلك



قلة فعالية حلقة الأيوكسيد تجاه المركز الفعال الأنيوني وحدوث تفاعلات أنتقال السلسلة النامية إلى المونومير.



انيون ايثير الأليل

وتستخدم البولي ايثيرات منخفضة الوزن الجزيئي في العديد من الصناعات مثل صناعة البولي يوريثان.

البلمرة الكاتيونية للأثيرات الحلقية:

يمكن بلمرة الأيوكسيدات كاتيونياً باستخدام عدد من العوامل المساعدة. وتجرى عملية البلمرة من خلال تكوين أيون الأوكسونيوم الذي يكون بمثابة المركز الفعال. ولتوليد أيون الأوكسونيوم يستخدم عدد من العوامل المساعدة منها مايلي:

1 - الأحماض البروتينية: وهي تشمل الأحماض البروتونية القوية جداً مثل حامض الكبريتيك المركز، وثلاثي فلورو حامض الخليك.

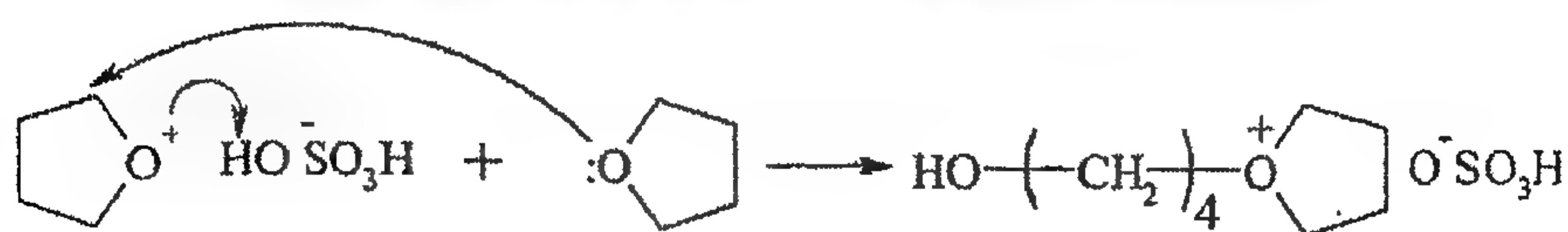
2 - أحماض لويس: يمكن بلمرة الأثيرات الحلقية كاتيونياً باستخدام أحماض لويس مثل SnCl_4 ، BF_3 .

ويحدث التفاعل بين العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء والعامل المساعد المشارك



(مركز)

أيون الأوكسونيوم



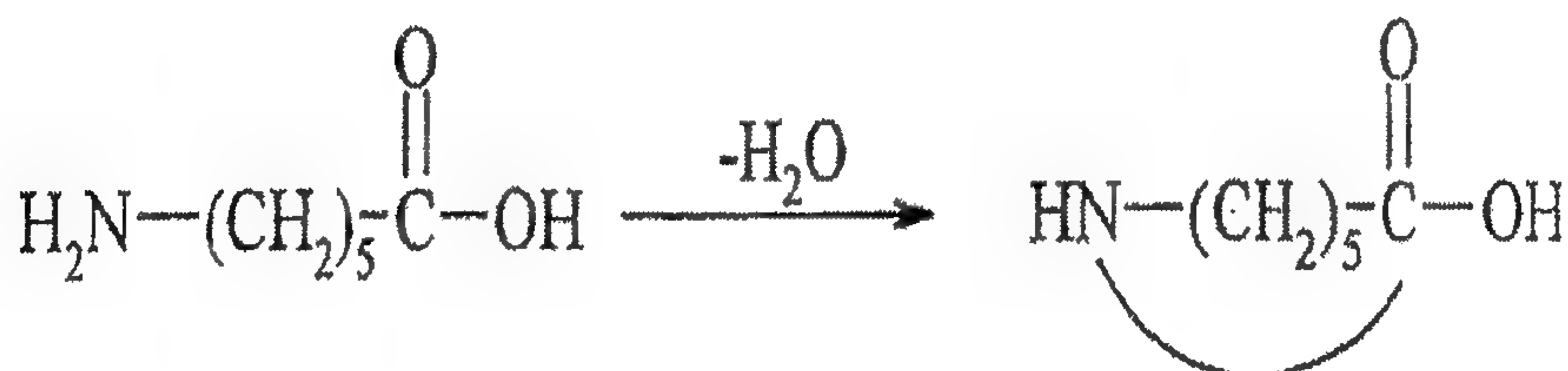
أيون الاوكزونيم الثانوى

أيون الاوكسونيم الثالثى

3 - المركبات العضوية الفلزية: لقد أستخدمت أعداد من المركبات العضوية الفلزية، $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ لبلورة الأثيرات الحلقية كاتيونياً أهمها إيثيل الخارصين وثلاثى إيثيل الألومونيوم. وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول. ويعتقد أن هذه البلورة تتم إما من خلال تكوين أيون الأوكسونيم الثلاثى، أو أن البلورة تحدث بالميكانيكية التناسقية.

4 - أيون الكربونيم: تستخدم أيونات الكربونيم فى بدء تفاعلات البلورة الكاتيونية للأثيرات الحلقية.

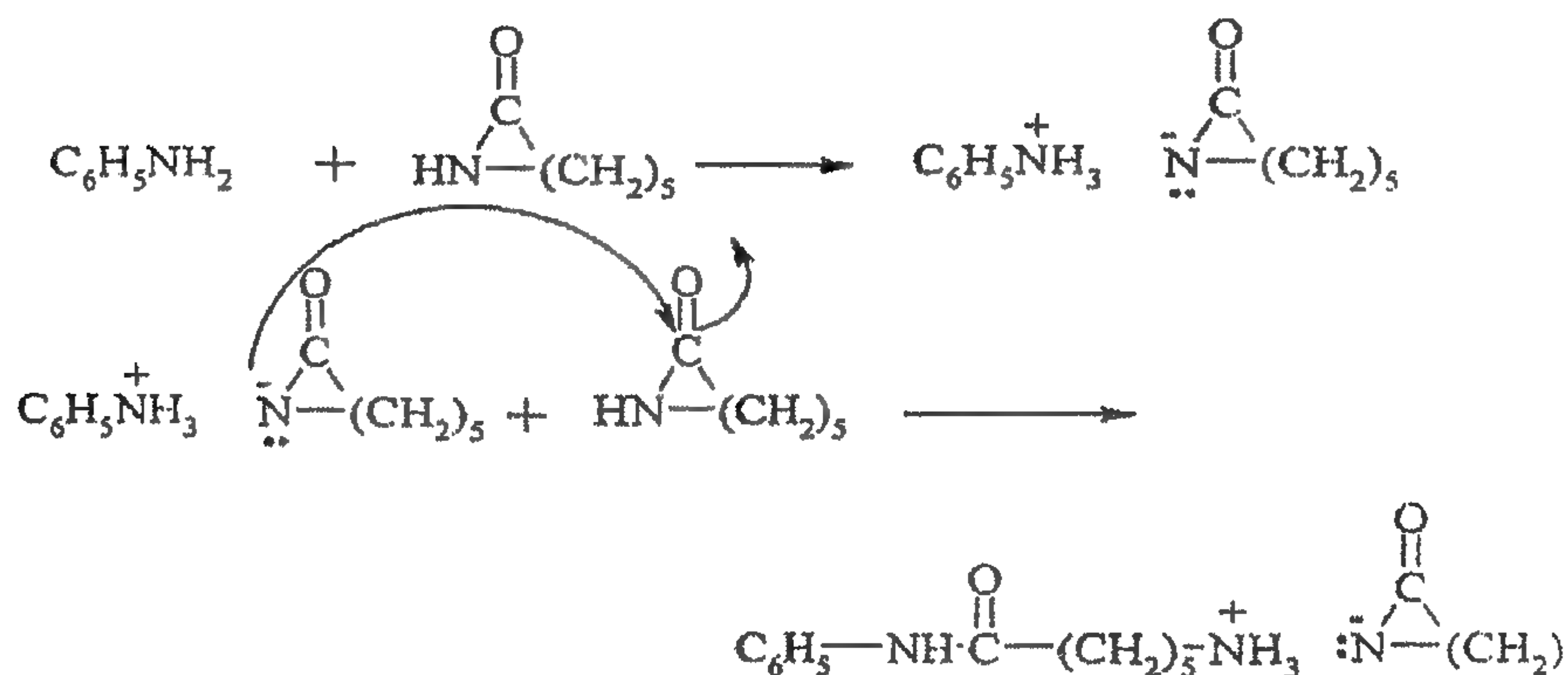
بلورة الأميدات الحلقية: يمكن بلورة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة مثل القواعد والعوامل المساعدة الكاتيونية وجزيئات الماء. والأميدات الحلقية المعروفة كذلك باللاكتام تحضر إما: بسحب جزيئة ماء من الأحماض الأمينية، أو بتكثيف جزيئين من الأحماض الأمينية وفقد جزيئين من الماء وتكوين مركب حلقى



يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهمية الصناعية. البلورة الأنويونية للأميدات: يمكن بلورة الأميدات الحلقية باستخدام مواد بادئة أنيونية مثل القواعد القوية: الفلزات القلوية - هيدريدات الفلزات - أميدات الفلزات - المركبات العضوية المعدنية.

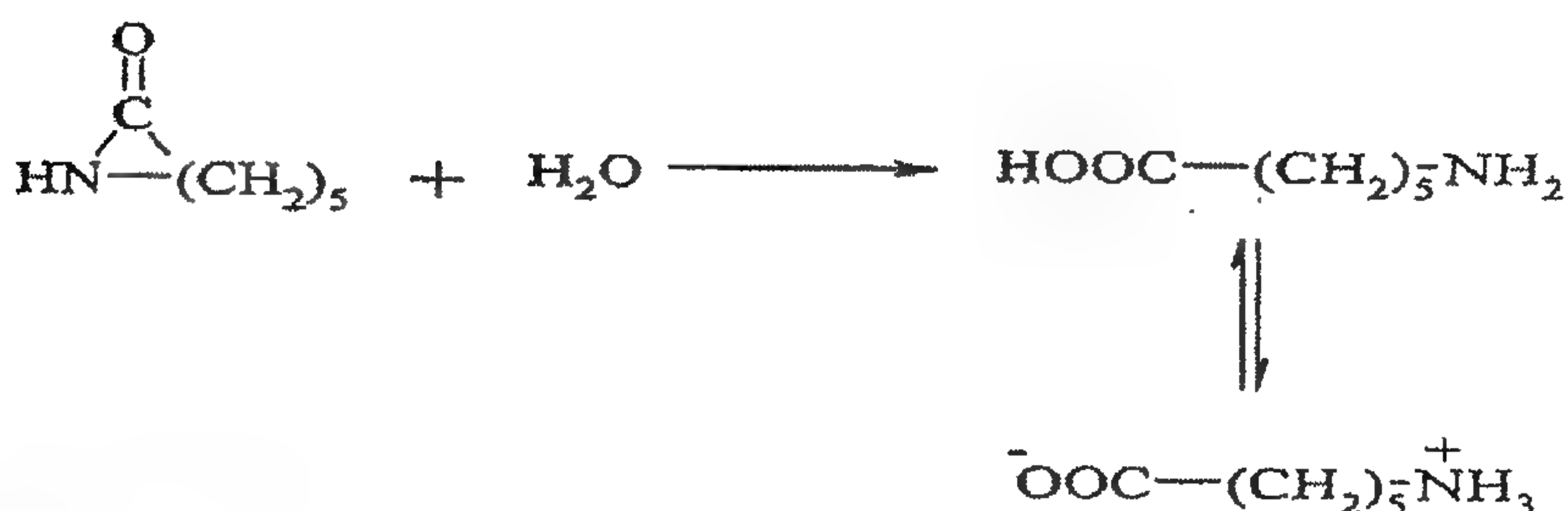
البلورة الكاتيونية للأميدات الحلقية: تتبلر الأميدات الحلقية كاتيونياً باستخدام بعض العوامل المساعدة وأهمها ما يأتى:

- 1- البلمرة الكاتيونية بواسطة الأحماض البروتونية: يستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل: حامض الفوسفوريك - حامض الهيدروكلوريك - الهيدروبروميك - بعض الأحماض الكربوكسيلية.
- 2- البلمرة الكاتيونية باستخدام أحماض لويس: لقد استخدمت بعض أحماض لويس في بلمرة اللاكتام وأهمها أستعمالاً هو كلوريد القصدير.
- 3- البلمرة الكاتيونية للاكتام بواسطة الأمينات: تستخدم بعض الأمينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الأنيلين أو أمين البنزيل. وتتضمن مرحلة البدء في هذا النوع من البلمرة الكاتيونية تكوين ملح الأمونيوم نتيجة تفاعل الأمين مع اللاكتام كما يلي:

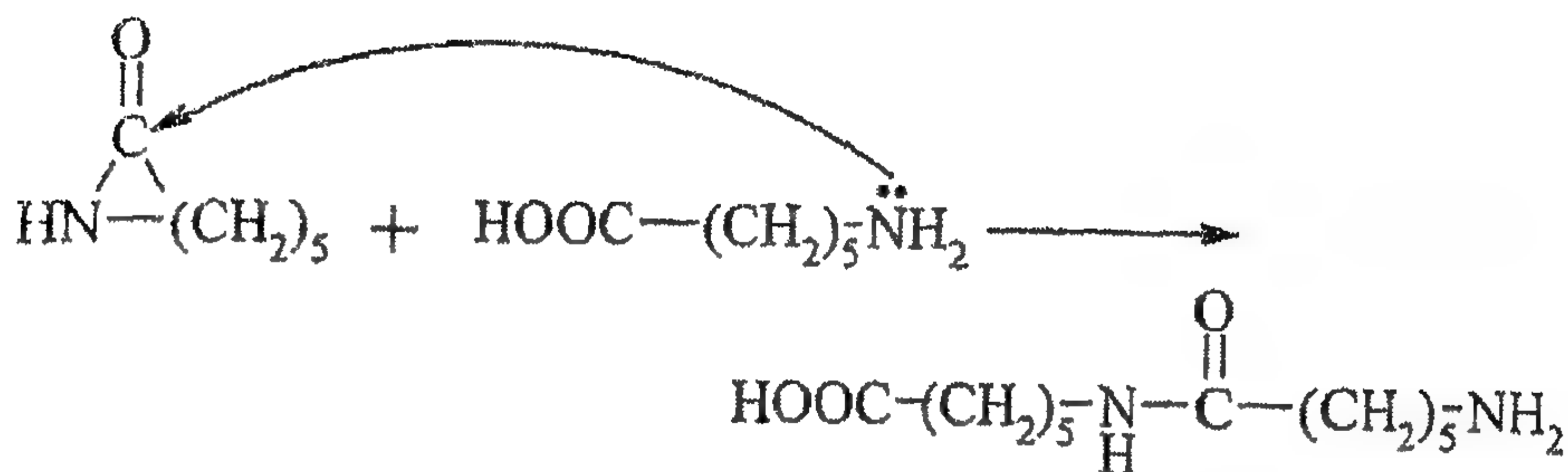


وهكذا يتوالى إضافة المونوميرات إلى السلسلة النامية.

بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز: تعد طريقة بلمرة الكابرولاكتام باستخدام الماء كحافز من الطرق الصناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائي للاكتام وتكوين الحامض الأميني كالتالي:



ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الأميني مع الكابرولاكتام كما يلي:

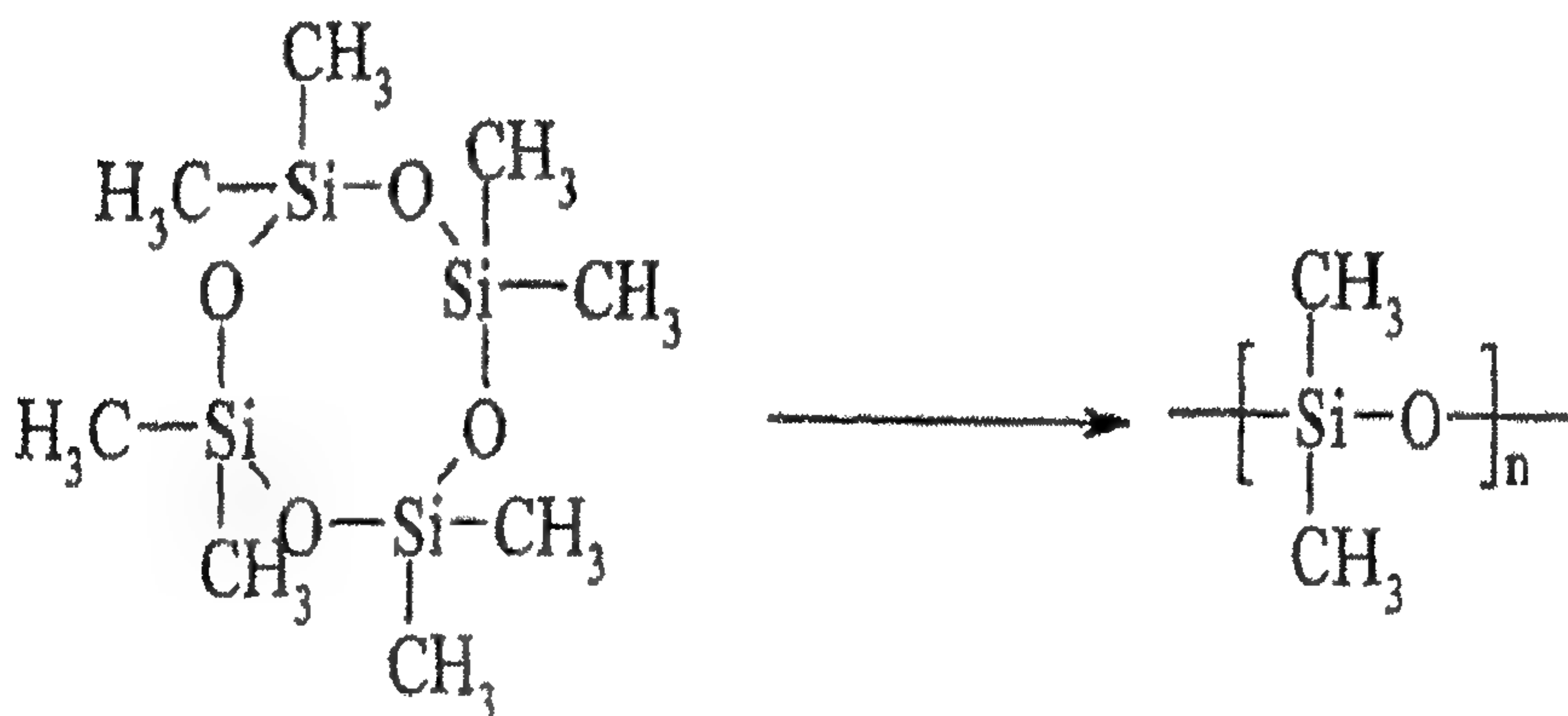


وهكذا يتوالى إضافة المونومير إلى الحامض الأميني الذي يكون بمثابة مركز فعال .

Polymerization of Cyclosiloxanes بلمرة السيكلوكسانات الحلقية:

تحضر من السيكلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الأنيونية أو الكاتيونية ولعل أهم

هذه المونوميرات الحلقية تجارياً مركب أوكتا ميثيل سيكلوتتراسايلوكسان .



أ- البلمرة الأنيونية للسيكلوكسانات الحلقية: يمكن بلمرة السايكلوكسانات الحلقية أنيونياً باستخدام عدد من العوامل الحفازة مثل أوكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيداتها .

ب- تجرى البلمرة الكاتيونية للسايكلوكسانات الحلقية عادة باستخدام الأحماض البروتونية وأحماض لويس كعوامل حفازة .



الفصل العاشر

البلمرة المشتركة

Copolymerization

البلمرة المشتركة copolymerization هي حالات البلمرة التي تتضمن اشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير في عملية البلمرة. ونتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية. ، ولهذا يسمى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس homopolymer ، بينما في حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة يسمى البوليمر في هذه الحالة بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر. إن الكيفية التي ترتبط بها الوحدات التركيبية المختلفة في الكوبوليمر هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ، ويكون لها تأثير كبير على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية ، وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة ، حيث يمكن من خلال البلمرة المشتركة أن نجمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد. كما يمكن تحسين الكثير من العيوب الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية. كما يمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغيير نسبة المونوميرات المستخدمة. ولتوضيح أهمية البوليمرات المشتركة نشير إلى مثال صناعي وهو تحضير كوبوليمر اكريلونتريل بيوتادايين ستيرين ABS

Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer(ABS) وهو يتكون من ثلاثة مونوميرات هي الأستيرين ، والبيوتادايين ، والأكريل نيتريل ، فإذا لاحظنا صفات البولي العضوية المختلفة أو الدهون أو الزيوت ، سوف نجد أن صفات البولي ستيرين هذه تحد من استخداماتها الصناعية ، إلا أن البلمرة المشتركة للستيرين مع مونوميرات أخرى مثل البيوتادايين لتكوين مطاط SBR أو عند اشتراكه في البلمرة مع البيوتادايين

والأكريلونيتريل لتكوين مطاط ABS فإنه يعطى كوبوليمرات عظيمة الأهمية من الناحية الصناعية.

أنواع الكوبوليمرات:

أولاً: الكوبوليمرات العشوائية: (statistical) Random Copolymers

تسمى هذه العملية أيضاً statistical هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل عشوائي في السلاسل البوليمرية. لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بالرمز A و B يمكن تمثيل الكوبوليمر العشوائي بالشكل الآتي مثلاً:



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطاً بين صفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة A وبلمرة B لوحدهما على التوالي.

ثانياً: الكوبوليمرات المتناوبة Alternative copolymers:

تتناوب في هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة في الترتيب في السلاسل البوليمرية. وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور، ولهذه الكوبوليمرات التركيب التالي:

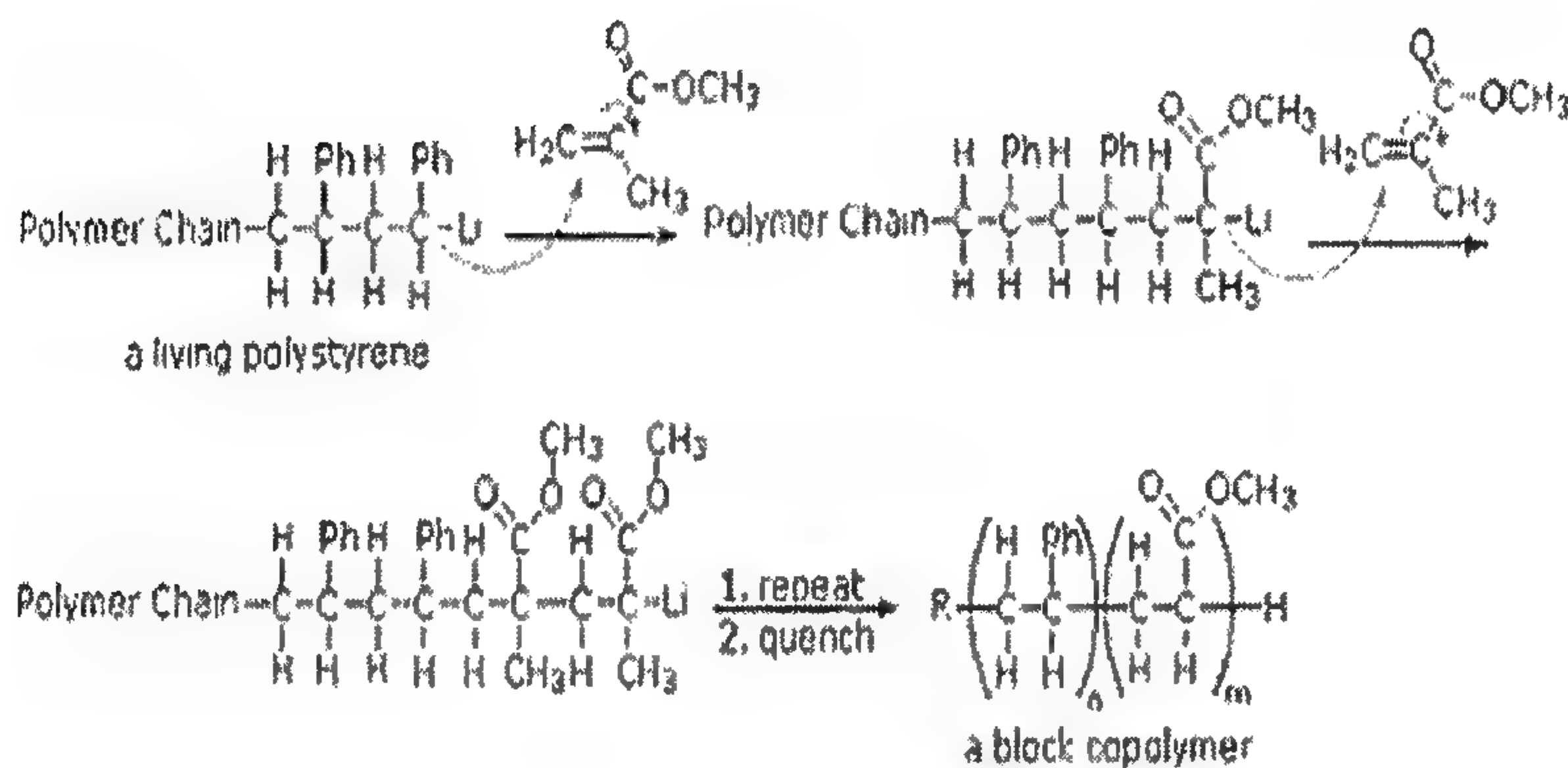


ثالثاً: الكوبوليمرات الكتلية Block Copolymers:

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات متراصة في كتل وتكون هذه الكتل مرتبطة ببعضها الآخر. ويقصد بالكتل مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع كتلة أخرى من الوحدات المتكررة للمونومير الثاني كما يلي:

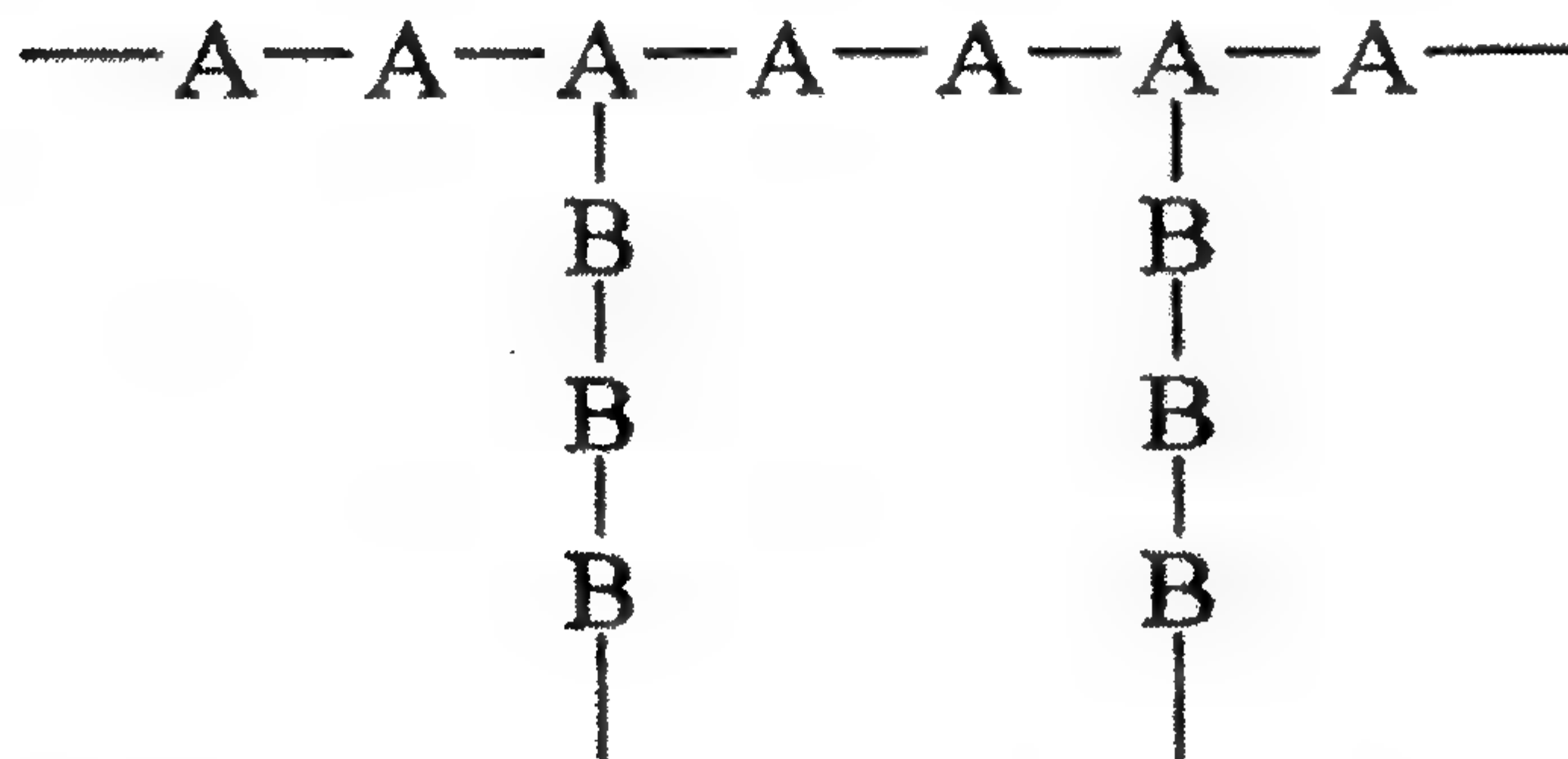


وتستخدم تقنيات مختلفة عديدة لتحضير كوبوليمرات الكتلة ويستخدم العديد منها تفاعلات التكثيف. ويلاحظ أنه في البلمرة الأنيونية للأستيرين فإن الموضع النشط يظل عند نهاية السلسلة حتى يخمد ويكبح. أما البوليمر الغير خامد فينتهي بما يسمى البوليمر النشط، وفي حالة إضافة الأستيرين أو مونومير مناسب ومختلف سوف نحصل على بوليمر كتلي وهو ما توضحه المعادلة التالية لميثيل ميثا أكريلات.



رابعاً: الكوبوليمرات المطعمة Graft Copolymers؛

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية مكونة من وحدات تركيبية متماثلة، وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية مكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية. وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي:



الكوبوليمرات التكثيفية؛

تشبه الكوبوليمرات التكثيفية البوليمرات التكثيفية العادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة، وهنا لابد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثيفية والبوليمرات التكثيفية المتجانسة التي تحضر من مونوميرين لهما مجموعات فعالة، على سبيل المثال، بولى تير فيثالات الأيثيلين التي تحضر من جلايكول الأيثيلين وحامض التير فيثاليك. والبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية تحتوى على نوع واحد من الوحدات التركيبية وهى تير فيثالات الأيثيلين- $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-)$. أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الأيثيلين وجلايكول البروبيلين وحامض التير فيثاليك، حيث يوجد نوعان من الوحدات التركيبية وهى:

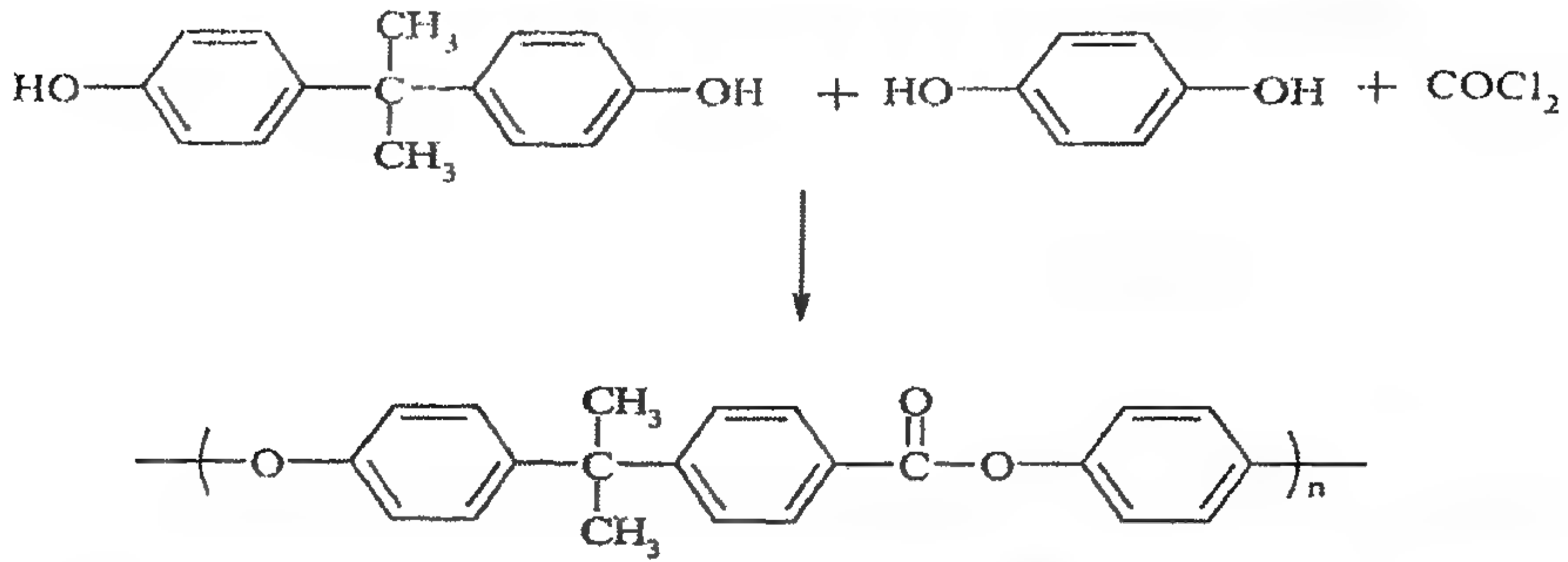
- 1 - تير فيثالات الأيثيلين $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-)$
- 2 - تير فيثالات البروبيلين $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-)$

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية

Preparation of condensation copolymers

يوجد العديد من الطرق المستخدمة لتحضير الكوبوليمرات التكثيفية، ومن أهم الكوبوليمرات التكثيفية مايلى:

- 1 - الكوبولى أميدات copolyamides
 - 2 - الكوبولى استرات . 3 - الكوبولى كربونات . 4 - الكوبولى يوريثانات .
- ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثيفية العشوائية بأن تمزج بعضها ببعض الآخر بنسب معينة أولاً، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج. على سبيل المثال، عند تكثيف البس فينول- والهيدروكوينون مع الفوسجين حيث يتكون كوبولى كربونات عشوائية:



تحضير الكوبوليمرات التكتيفية المتبادلة Alternative copolymers؛

يعتبر تحضير الكوبوليمرات التكتيفية صعباً من الناحية العملية.

تحضير الكوبوليمرات التكتيفية الكتلية؛

يمكن تحضير الكوبوليمرات التكتيفية الكتلية بتحضير كل كتلة على حدة، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجموعات الفعالة الموجودة في نهايات السلاسل البوليمرية أو بإستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليمرية بعضها ببعض الآخر.

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكتيفية: تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من

صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية T_m ودرجة الانتقال الزجاجية

T_g والمرونة elasticity وتؤدي البلمرة بشكل عام إلى خفض قابلية البلورة وخفض

درجة الانتقال الزجاجي T_g ودرجة الانصهار T_m ، ولكنها تزيد من الخصائص

المطاطية في البوليمر مثل زيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة.

كوبوليمرات الأضافة: تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الأضافة)

هاماً وخصوصاً في صناعة المطاط المحسن مثل المطاط المقاوم للدهون والزيوت والمعروف

باسم مطاط ABS ومطاط SBR ومطاط الأيثيلين بروبيلين.

أقسام كوبوليمرات الأضافة: تقسم كوبوليمرات الأضافة إلى ثلاثة أقسام وذلك نسبة

إلى الاختلاف في طريقة تحضيرها وهي:

1 - البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة free radical copolymerization

2 - البلمرة المشتركة الكاتيونية (الأيون الموجب) cationic copolymerization

3 - البلمرة المشتركة الأنيونية (الأيون السالب) anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الاضافة؛

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة في البلمرة ، وعلى مدى فعاليتها . ففي حالة وجود نوعين من المونوميرات أو أكثر فإن كل مونومير في البلمرة المشتركة يسلك سلوكاً يختلف عن بلمرة المتجانسة homopolymerization . وجد أن بعض المونوميرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة ، وبعضها تقل فعاليتها ، والأكثر من هذا أن بعض المونوميرات لا تتبلر بمفردها إطلاقاً ، غير أنها في البلمرة المشتركة تتبلر بشدة ، ومن الأمثلة على ذلك : حامض المالك المائي ، والسيلبين stilbene ، واسترات حامض الفورميك . وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ بتركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكمية المستخدمة . ومعظم عمليات البلمرة المشتركة لمخاليط متساوية مولارية لمونوميرات مختلفة تعطى كوبوليمرات عشوائية . وفي حالة وجود مونومير أكثر تفاعلية نحصل على بوليمر متجانس (هوموبوليمر) لهذا المونومير . وعلى سبيل المثال ، فإن البلمرة المشتركة للأستيرين مع ميثيل ميثا أكريلات تمضي بطريقة مختلفة ويعتمد ذلك على آلية التفاعل . وتعطى البلمرة بالجذور الحرة كوبوليمر عشوائي . ومع ذلك فإن الناتج من البلمرة الكاتيونية يكون غالباً بولى ستيرين . وتفضل البلمرة الأنيونية تكوين بولى ميثيل ميثا أكريلات . وفي الحالات التي تكون فيها المواد المتفاعلة ذات نشاط وتفاعلية مختلفة فإن تركيب البوليمر المشترك يمكن التحكم فيه أحياناً بالأدخال المستمر لمخلوط ثنائي القاعدية للمونوميرات داخل التفاعل . ويفضل تكوين بوليمرات مشتركة تبادلية عندما يكون للمونوميرات مركبات أستبدالية قطبية مختلفة (على سبيل المثال ، واحدة ساحبة للألكترونات والأخرى معطية للألكترونات) وكلا الأثنين لهما تفاعلية متشابهة تجاه الجذور الحرة ، على سبيل المثال ، كوبوليمرات الأستيرين والأكريلونيتريل في النمط العالي التبادلية .



جدول رقم (22) أمثلة لبعض الكوبوليمرات المفيدة.

Monomer A	Monomer B	Copolymer	Uses
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	Saran	films & fibers
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	SBR styrene butadiene rubber	tires
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Nitrile Rubber	adhesives hoses
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Butyl Rubber	inner tubes
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CF}_3)$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$	Viton	gaskets

ملحوظة: تيربوليمر لمواد البيوتادايين والأستيرين والأكريلونيتريل يسمى مطاط ABS وهو يستخدم للعبوات والمنتجات العالية المقاومة للصدمات.

الفصل الحادى عشر

عمليات البلمرة والوزن الجزيئى للبولىميرات

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة إلى نوعين رئيسيين هما:

- 1 - البلمرة المتجانسة.
- 2 - البلمرة غير المتجانسة.

أولاً: البلمرة المتجانسة: تتم عملية البلمرة عادة فى وسط متجانس واحد، كالماء، أو الصلب، أو الغاز، والطوران الأخيران (الصلب والغاز) يعتبران محدودا الأهمية الصناعية. وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين أساسيتين هما: بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل.

أ- بلمرة الكتلة: تتلخص هذه العملية فى تسخين المونومير الذى يكون عادة فى صورة سائل، فى وجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة، ثم يسخن المونومير إلى درجة حرارة معينة، وذلك بوضع المزيج فى حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة، فيتحول المونومير إلى بوليمر. إن بلمرة الكتلة تلائم المونوميرات التى تكون بوليمراتها ذائبة فى مونوميراتها، كما هو الحال فى تحضير البولى ستيرين والبولى ميثيل ميثا أكريلات وغيرهما، ومن أمثلة ذلك: تحضير بولى كلوريد الفينيل وبولى كلوريد الفينيلدين وبولى اكريلونيتريل وبولى كلوروزاى فلورو ايثيلين، حيث أنها جميعاً لا تذوب فى مونوميراتها. وبلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البولىميرات التكتيفية أكثر من البولىميرات ذات النمو المتسلسل، وذلك لأن تفاعلات الأضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكتيف، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة فى البولىميرات التكتيفية.

ب- بلمرة المحاليل: تعتبر هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة فى مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد، كما

أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب فى المذيب ، ويكون للمحلول الناتج درجة لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهولة التبريد . وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب . ومثال ذلك ، بعض البوليمرات المستخدمة فى صناعة الصبغات والمركبات اللاصقة ومواد الطلاء أو إضافات الأصباغ ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى ، ومثال ذلك ، محلول البولى خلات الفينيل الذى يمكن تحويله إلى بولى كحول الفينيل . وينبغى اختيار المذيب المناسب عند البلمرة فى المحاليل بحيث لا يشترك المحلول فى التفاعل ، ويكون رخيص الثمن ، وغير سام ، وثابت كيميائياً ، ودرجة غليانه معتدلة ، وأن يكون مذيئاً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والمواد البادئة .

تعتبر البلمرة فى المحاليل من أنواع البلمرة المتجانسة . وتتضمن هذه البلمرة التى تجرى فى مذيب مناسب لكل من المونومير والبوليمر والبادئ ، إن وجد ، تكون لزوجة وسط البلمرة معتدلة نسبياً بحيث يسهل تحريك مزيج البلمرة ثم سهولة تبريده . ولا يعتبر التبريد أو السيطرة على درجة حرارة البلمرة مشكلة فى هذا النوع من البلمرة إذ يمكن السيطرة على درجة حرارة البلمرة ، وذلك بتكيف ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة بحيث يمكن السيطرة على درجة الحرارة بواسطة تصعيد المذيب Reflux أو المونومير . وتقلل البلمرة عادة سرعة التفاعل وتخفض الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج ، وخاصة عندما تكون البلمرة من نوع البلمرة بالآضافة بواسطة الجذور الحرة ، وهذه تعتمد بالدرجة الأولى على نوع البوليمر المحضر ونوع المذيب وظروف البلمرة . وعملية البلمرة فى المحاليل قليلة الاستخدام على النطاق الصناعى ، وذلك لأن معظم البوليمرات المنتجة صناعياً يمكن الحصول عليها بطرق أكثر اقتصادية للبلمرة . كما أن للبلمرة فى المحاليل نقطة ضعف اقتصادية وهى استخدام المذيب الذى يشكل نسبة من تكاليف الإنتاج ، كما تحتاج مثل هذه العمليات الصناعية إلى وحدات لتنقية المذيب وتقطيرة وتجفيفه بغرض إعادة استخدامه وكلها عميات مكلفة اقتصادياً . ولهذه الطريقة من البلمرة عيوب

أخرى تكمن فى إزالة المذيب عن البولىمر، مما يتطلب وجود بعض عمليات التبخير أو الفصل. والمستخدم عادة هو طريقة التبخير فى الضغط المخلخل، أو طرق الترسيب، وكلا الطريقتين مكلفة اقتصادياً. وتستخدم البلمرة فى المحاليل عادة لإنتاج البولىميرات التى تستخدم عادة فى هيئة محاليل كأستخدامات اللواصق والمواد المستخدمة فى أغراض الطلاء أو فى صناعة بعض الأصباغ البلاستيكية. وفى مثل هذه الأستخدامات لا تتطلب تبخير المذيب عن البولىمر. ولقد أستخدمت هذه الطريقة على النطاق الصناعى لإنتاج كوبولىمر الأستيرين والأكريلونيتريل وفى إنتاج كوبولىميرات الأستيرين الأخرى. فعند إنتاج كوبولىمر الأستيرين-أكريلونيتريل تجرى البلمرة فى وسط يحتوى على 30 % من إيثيل البنزين أو الطولوين كمذيب. وقد وجد أن هذه النسبة تمثل الكمية المثلى للمذيب لأنها تعطى للبلمرة سرعة مناسبة، بالإضافة إلى أن حدوث تفاعلات أنتقال السلسلة إلى المذيب تكون محدودة نسبياً. وتجرى هذه العملية بالنظام المستمر، وتبلغ نسبة الكومونوميرات المستخدمة حوالى 30 : 70 ستيرين أكريلونيتريل بإستخدام مذيب بنسبة 20 % وزناً. وتجرى البلمرة عند درجة حرارة 150م⁵. وتستخدم المبادلات الحرارية للسيطرة على درجة حرارة التفاعل. ولم تصل بلمرة الأضافة الأيونية فى المحاليل حتى الآن إلى مرحلة الأستخدام الصناعى ماعدا صناعة المطاط. وتستخدم طريقة البلمرة فى المحاليل الكاتيونية لإنتاج عدد من الراتنجات البترولية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة والبولىميرات الأسفلتية بإستخدام عوامل مساعدة مثل حامض الكبريتيك وهاليدات الألومنيوم وكلوريد الحديدك وهاليدات البورون وغيرها. ويعود سبب إنخفاض الوزن الجزيئى للبولىميرات المنتجة بهذه الطريقة وبطء تفاعلات البلمرة فى المحاليل وخاصة بلمرة الأضافة، إلى حدوث تفاعلات أنتقال السلسلة إلى المذيب. وتختلف المذيبات من حيث قابليتها للأشتراك فى مثل هذه التفاعلات، وبالأضافة إلى ذلك قد يكون للمذيبات الخاملة، أى التى لا تشترك فى تفاعلات أنتقال السلسلة، تأثير على تركيب البولىمر الناتج. ومن الأمثلة على ذلك التركيب الفراغى لبولى كلوريد الفينيل فى البلمرة بواسطة الجذور الحرة، حيث يعتمد اعتماداً كبيراً على ثابت العزل الكهربى للمذيب المستخدم فى البلمرة.

ثانياً: البلمرة غير المتجانسة: تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة. فقد يكون المونومير في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة.

وتشمل البلمرة غير المتجانسة على تقنيات عديدة من أهمها مايلي:

أ- البلمرة في العوالق، suspension polymerization

يقصد بالبلمرة في العوالق، البلمرة التي تجرى في الوسط المائي، ويكون المونومير منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً. أما البوليمر المتكون فيكون على هيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي. وفي هذا النوع من البلمرة تكون المادة البادئة مذابة في المونومير داخل القطيرة الواحدة، فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها كتلة مصغرة بمفردها. والبوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون على هيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء بغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات. وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من مواد البلاستيك التجاري منها البولي ستيرين، وبولي ميثيل ميثا أكريلات، وبولي كلوريد الفينيل، وبولي كلوريد الفينيليدين، وبولي أكريلونتريل. ويمكن بلمرة العديد من المونوميرات غير المستقطبة على هيئة عوالق suspensions في الماء وبذلك يمكن التخلص من كثير من المشاكل والصعوبات المتعلقة بلمرة الكتلة والبلمرة في المحاليل، كمشكلة التبريد وتفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المذيب على التوالي. ولللمرة في العوالق ميزة أخرى على النوعين السابقين من البلمرة، وهي أن البوليمر المنتج بهذه الطريقة يكون على هيئة حبيبات صغيرة تسهل عملية فصلها وغسلها وتجفيفها. أما من حيث سرعة البلمرة في العوالق فهي مماثلة لبلمرة الكتلة حيث أن البادئ يكون مذاباً في المونومير كما يكون المونومير منتشراً في وسط عالق كالماء مثلاً. وعند تحريك المونومير يتحول إلى قطيرات صغيرة تتراوح أقطارها ما بين 0.1 - 1 ملم وإن كل قطيرة من هذه القطيرات تعتبر

بلمرة كتلة مصغرة. وبغرض منع إلتصاق هذه القطيرات مع بعضها، يضاف إلى الوسط العالق مواد تسمى بالمواد المثبتة للعوالق. ويعتمد حجم القطيرات المونوميرية وبالتالي حجم الحبيبات البوليمرية الناتجة، إعتياداً كبيراً على سرعة المزج والتحريك وكمية ونوع المادة العالقة المستخدمة. ويستخدم عادة نوعان من المواد العالقة يتضمن النوع الأول البوليمرات العضوية الذائبة فى الماء، ويشمل النوع الثانى المركبات الغير عضوية غير الذائبة فى الماء. ومن أمثلة النوع الأول بولى كحول الفينيل poly vinyl alcohol وهيدروكسى إيثيل سليولوز وبولى حامض الأكرليك وبعض كوبوليمراته وأستراته وميثيل سليولوز والجيلاتين. ومن أمثلة النوع الثانى من المواد العالقة الكاولين وسليكات الماغنسيوم وهيدروكسيد الألومنيوم وأوكسالات الكالسيوم وكبريتات الباريوم وأنواع الفوسفات المختلفة مثل فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ ويعتقد بأن دور المواد المثبتة للعوالق يكمن فى خفض أو منع التصادم المباشر الحاصل بين القطيرات المونوميرية. وللعوالق غير العضوية ميزة على العوالق العضوية تكمن فى سهولة إزالتها عن البوليمر الناتج. وتعتبر مشكلة تلوث البوليمر بالمواد العالقة من العيوب الرئيسية لهذه الطريقة من البلمرة. أما بالنسبة لبلمرة المونوميرات التى لها قابلية للذوبان فى الماء فى الوسط العالق مثل حامض اللاكتيك والأكريلونيتريل وغيرها، فتجرى عادة بإضافة بعض الأملاح الألكتروليتية إلى الماء بغرض تقليل ذوبان المونوميرات فى الماء. ومن أمثلة البوليمرات الهامة صناعياً التى يستخدم فيها نظام البلمرة فى العوالق بولى ميثيل ميثا أكريلات، بولى ستيرين والبولى ستيرين المحور بالمطاط، والبولى كلوريد الفينيل وكوبوليمراته، بولى كلوريد الفايينيلين وكوبوليمراته مع كلوريد الفينيل، كوبوليمرات الأستيرين أكريلونيتريل، كوبوليمرات الأستيرين أكريلونيتريل المحورة بالمطاط. وتعتمد معظم التكنولوجيات الصناعية للبلمرة فى العوالق على النظام المتقطع (نظام الوجبات) Batch systems غير أن هناك بعض التكنولوجيات التى لاتعمل بالأنظمة المستمرة أو الأنظمة شبه المستمرة. ويمكن تلخيص طريقة البلمرة فى العوالق لبوليمر الأستيرين كما يلى: يشحن المفاعل المصنوع من الصلب المقاوم للصدأ أو البطن بالزجاج والمزود بمحرك ب200 جزء من الماء المقطر التوصيلى،

و 0.1 جزء من المواد المثبتة للعوالق مثل بولى حامض الأكريليك ثم يزاح الأوكسيجين من المفاعل بواسطة النيتروجين ، وبعد ذلك يضاف إلى المفاعل 100 جزء من الأستيرين المقطر حديثاً، و 0.1 جزء من بيروكسيد البنزويل ، ثم يسخن مزيج التفاعل مع الحريك لمدة ستة ساعات عند درجة حرارة 90م⁵ ثم يستمر التسخين مع التحريك لمدة ثمانية ساعات أخرى عند درجة حرارة 130م⁵ وتحت هذه الظروف يمكن بلوغ نسبة تحويل تقرب من 100 % مكونة بذلك حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم تبلغ أقطارها حوالى 3مم ، وبعد ذلك يحول العالق بواسطة الطرد المركزى ، ثم يغسل ويجفف. وبعد مرحلة التجفيف تضاف إلى حبيبات البوليمر بعض الإضافات ، مثل الصبغات والمثبتات المختلفة ومضادات الأكسدة والملدنات حسب استخدام البوليمر. ثم تصهر هذه الحبيبات وتبثق ، وتقطع إلى حبيبات تبرد وتخزن ، أو تصنع حسب الطلب.

ب- البلمرة فى المستحلبات; Emulsion polymerization

تشبه البلمرة فى المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء فى الغالب كوسط للانتشار ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة. ويتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشارى كالماء ، والبادئ الذى يكون عادة من النوع الذائب فى الماء ، ومثال ذلك ، بيرسلفات الأمونيوم وبعض مركبات الأزو وغيرها. ويحتوى الوسط المائى على مادة مستحلبة وتكون عادة محلولاً صابونياً. ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية مختلفة الحجم ، وتكون نهايتها المحبة للماء إلى الخارج ، ونهايتها الكارهة للماء إلى الداخل. وهناك أنواع مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل: كبريتات الألكيل ، وكبريتات الأريل ، والفوسفات. وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم . وتشتمل هذه الطريقة من البلمرة غير المتجانسة على طورين ، وهى ملائمة عادة لبلمرة الأضافة بواسطة الجذور الحرة . يكون المونومير متوزعاً فى وسط البلمرة على النحو التالى: الأغلبية العظمى من المونومير

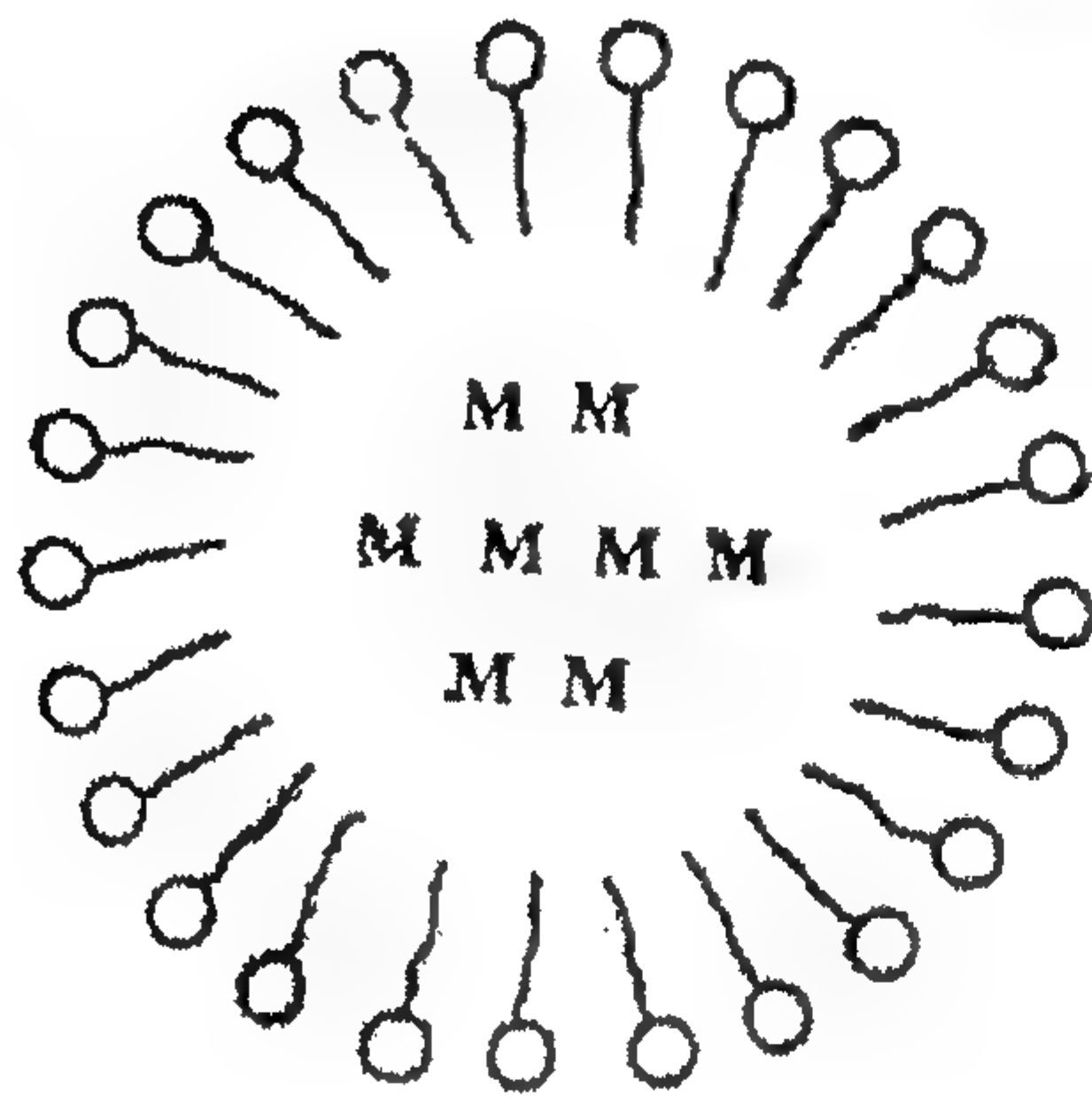
تكون على هيئة قطيرات صغيرة منتشرة فى الوسط المستحلب ، وجزء قليل منها يكون ذائبا فى الوسط المستحلب ، والجزء الثالث والذى يمثل أيضاً نسبة قليلة يكون محصوراً داخل المذيلات الصابونية ، التى تكونها جزيئات المادة المستحلبة التى تضاف عادة إلى وسط البلمرة . وهناك أنواع مختلفة من المواد المستحلبة الملائمة لهذا الغرض منها المستحلبات الجزيئية مثل هيدروكسيد إيثيل سليولوز وبولى كحول الفينيل وبولى أوكسيد الأيثيلين والمستحلبات الأنيونية مثل الصابون والفوسفات وكبريتات الألكيل وسلفونات الألكيل . وتترتب جزيئات المادة الصابونية على هيئة مذيلات عندما يبلغ تركيزها حداً معيناً يسمى التركيز الحرج للمذيلات $concentration\ micelle\ critical$ ، ويكون الجزء المحب للماء $hydrophilic$ من الجزيئة الصابونية إلى الخارج والجزء الكاره للماء $-hydr\ phobic$ إلى الداخل . ويعتمد حجم وعدد هذه المذيلات على كمية المادة المستحلبة المستخدمة ونسبتها إلى كمية المونومير ، وكلما ازداد تركيز المادة المستحلبة كلما ازداد عدد المذيلات ويقل حجمها ، أى تزداد المساحة السطحية الكلية للمذيلات مع زيادة تركيز المادة المستحلبة . وباستطاعة هذه المذيلات أمتصاص المونومير المنتشر فى الوسط المستحلب وبذلك تنتفخ قليلاً وتكون هذه العناقيد من الجزيئات الصابونية ، أو المذيلات فى حالة توازن ديناميكى مع المادة المستحلبة المذابة بهيئة محلول مائى . ولاضافة المادة المستحلبة تأثير كبير على سير البلمرة ولعل أهم السمات الأساسية لهذا النوع الفريد هي:

1 - إمكانية الحصول على بوليمر ذى وزن جزيئى عالى جداً وعند سرعة بلمرة عالية جداً.

2 - بقاء لزوجة محيط البلمرة منخفضة نسبياً ، مما يسهل عملية التحريك وتبريد مزيج التفاعل ، ثم السيطرة على درجة حرارة البوليمر .

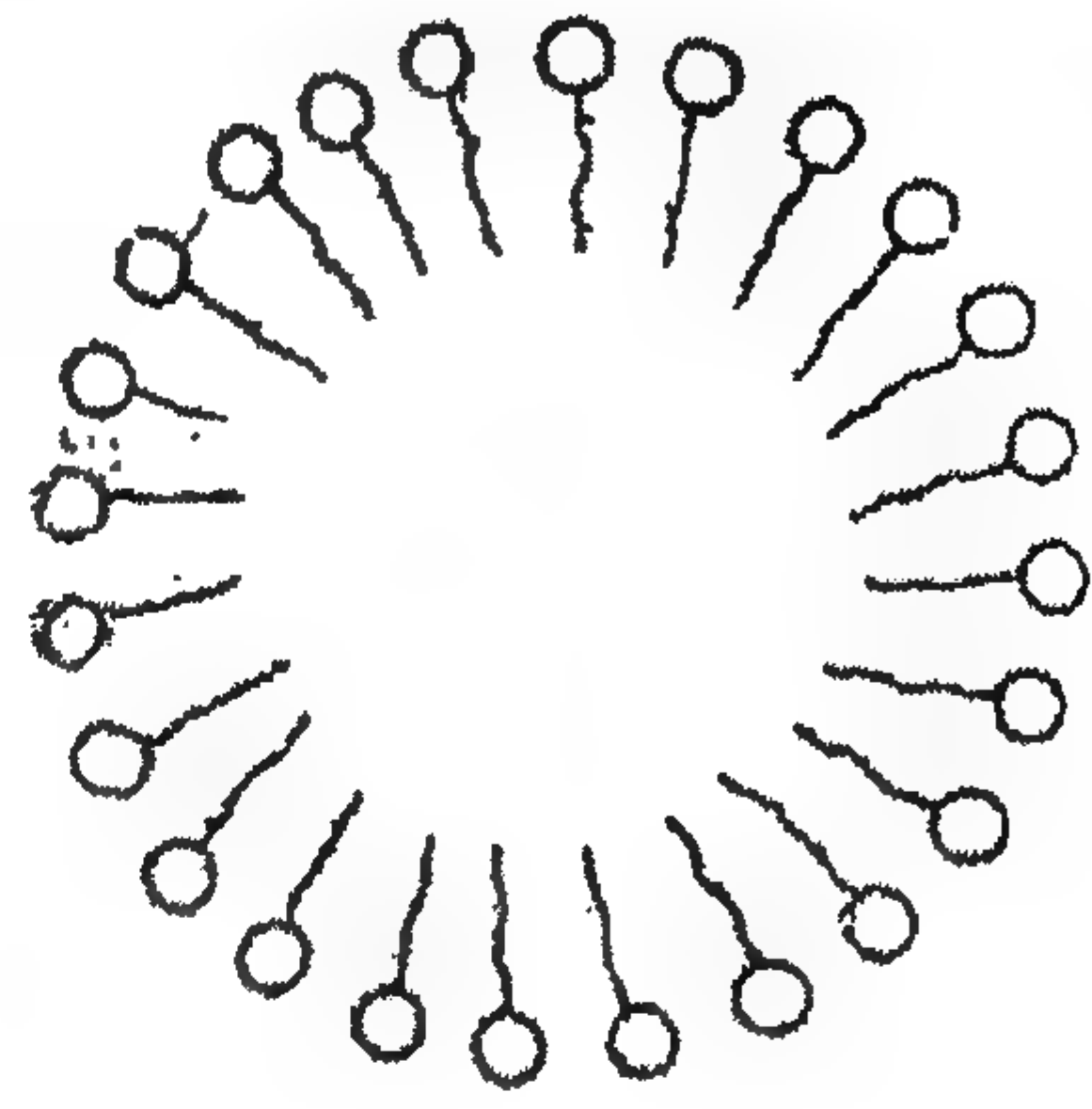
3 - المستحلبات البوليمرية مستقرة نسبياً ، ولهذا السبب يمكن استخدام المستحلبات البوليمرية فى الكثير من الاستخدامات ، كما فى صناعة الصبغات وأغراض الطلاء .

تتسم هذه البلمرة بإمكانية زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر دون تغير سرعة التفاعل



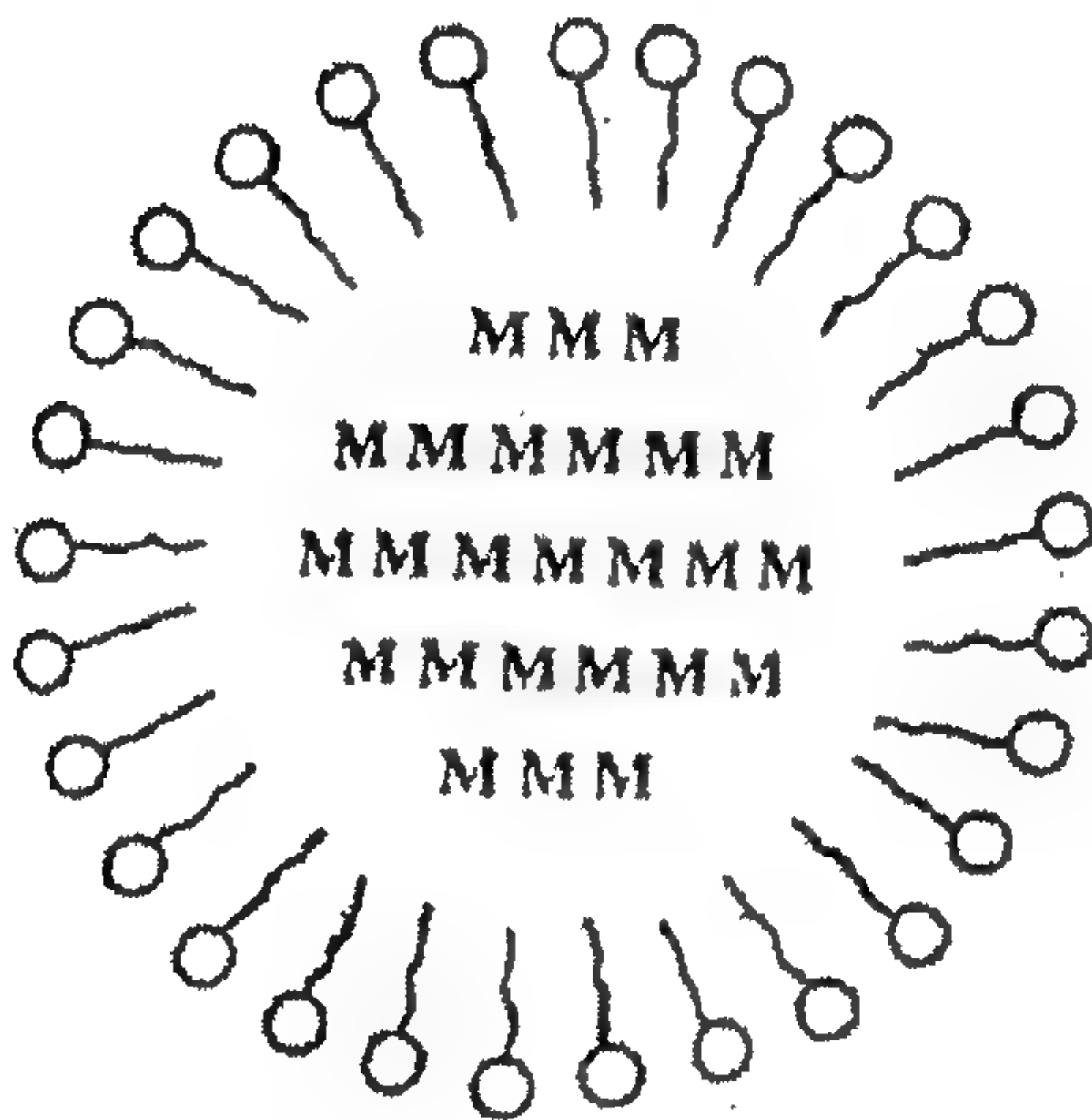
(۲)

جسيمه غرويه منتفحة بالمونومير



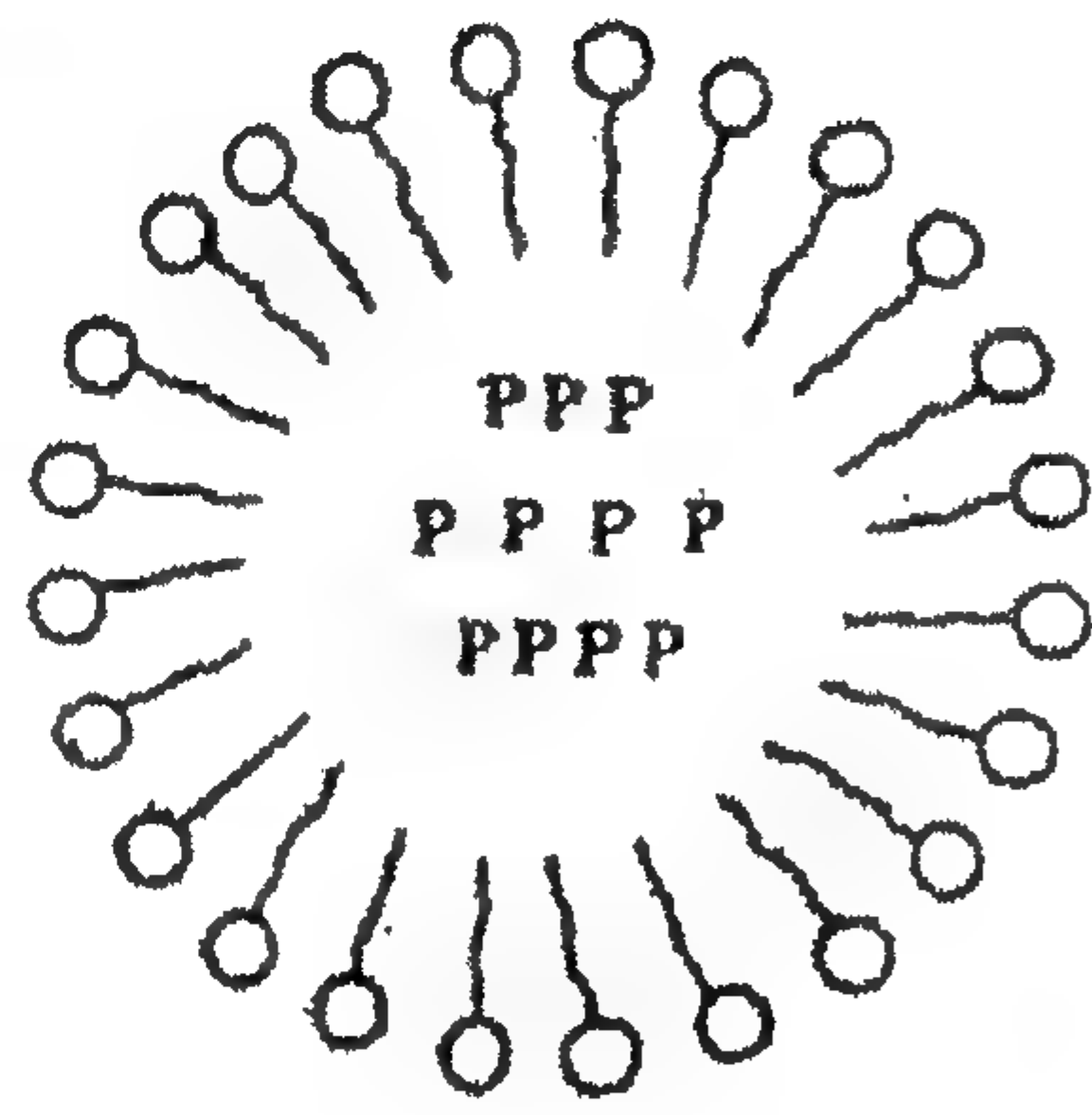
(i)

جسٹ فوریہ



(ج)

جسيمة غموية متفخمة بدقائق البوليمر (ج)
نظيرة من المونومير محاطة بجزيئات المادة المنحلبة

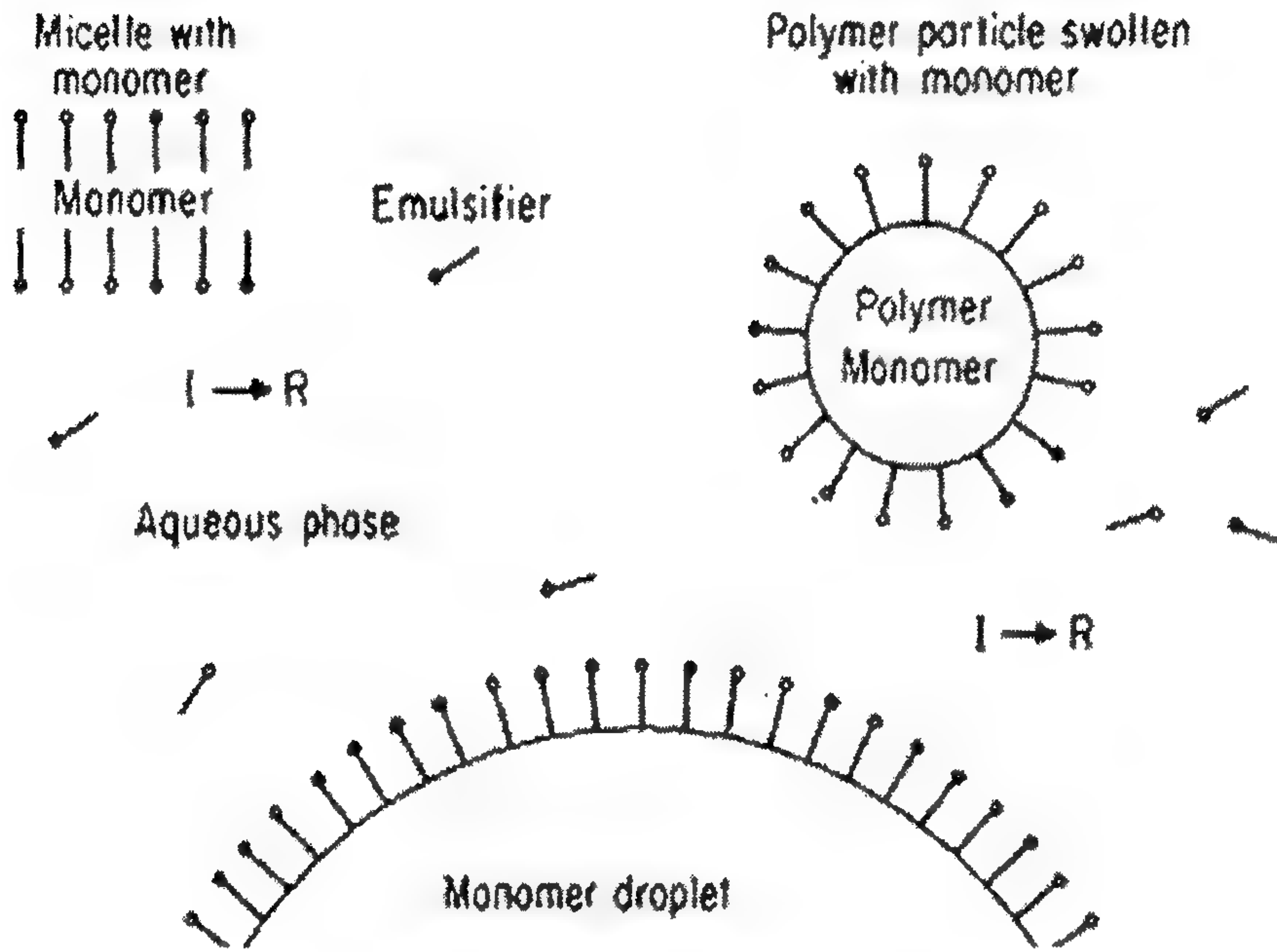


(2)



شكل رقم (51) أشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب.

تستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفينيل على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة مثل البولى ستيرين، وبولى كلوريد الفينيل، والمطاط الصناعي المعروف بإسم مطاط الأستيرين- بيوتادايين.



شكل (52) مخطط مبسط يمثل نظام البلمرة بالمستحلب.

مكونات نظام البلمرة المستحلبة:

- أ- بداية البلمرة المستحلبة يتكون نظام البلمرة من ثلاث مكونات رئيسية وهى:
- ب- قطيرات المونومير المثبتة بواسطة جزيئات المادة الصابونية والتي تربط المذيلات الصابونية بالمونومير من خلال أنتشاره عبر الوسط المستحلب.
- ج- الطور المائى الذى يحتوى على البادىء بشكل ذائب، والبادئات المستخدمة لهذا الغرض عادة هى بادئات الأكسدة والأختزال والتي تتألف عادة من البيروكسيدات

وبعض العوامل المختزلة. ويحتوى الطور المائى على الكتروليت الغاية منه المحافظة على استقرار التراكيب العنقودية أو المذيلات والسيطرة على حجم هذه المذيلات. ويحتوى الطور المائى كذلك على محلول منظم Buffer solution يكمن دوره فى السيطرة على سرعة تفاعلات البدء للأكسدة والأختزال. وبالإضافة لما سبق فإن الطور المائى يحتوى على نسبة قليلة من المونومير الذائب بفعل جزيئات المادة الصابونية التى يبلغ تركيزها حوالى 1-5% من تركيز المونومير. ويبين الجدول التالى أهم المكونات الأساسية المستخدمة للبلمرة المستحلبة لمطاط الأستيرين - البيوتادايين.

جدول (23)

المكونات	التركيب الكيميائى	جزء بالوزن
ستيرين	styrene	25
بيوتادايين	Butadiene	75
ماء	water	180
المادة المستحلبة	Emulsifier	5
المركتان	Mercaptan	0.5
هيدروكسيد الصوديوم	Sodium hydroxide	0.0024
هيدروكسيد الكيومين	Cumene hydrope - oxide	0.03
كبريتات الحديدوز	F2so4	0.14
بايروفوسفات الصوديوم	Na4P2O7.10H2O	0.18

ولكل من المكونات المختلفة المذكورة فى الجدول تأثير معين على البلمرة، مثلاً يضاف المركتان لغرض السيطرة على الوزن الجزيئى للبوليمر لكونه عامل يشترك فى تفاعلات انتقال السلسلة، أما البادىء فى هذه الطريقة فيتألف من هيدروبيروكسيد الكيومين وكبريتات الحديدوز كبادئات أكسدة أختزالية. أما دور الفركتور فيكمن فى إعادة إختزال أيونات

الحديد في تفاعلات البدء. وتضاف بايروفوسفات الصوديوم بغرض إذابة أملاح الحديد في وسط التفاعل القاعدي.

ج- البلمرة بين سطحي محلولين: تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكتيفية كما في تحضير البولي استرات، والبولي أميدات، والبولي كربونات. ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة عادية إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة مثل تفاعلات هاليدات الأحماض مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل، أو مع المركبات الثنائية الأمين، لتكوين البولي استرات والبولي أميدات على التوالي.

طريقة البلمرة بين سطحي محلولين: تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل مختلفين الواحد عن الآخر، وغير قابلين للامتزاج بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لأذابة المونوميرين، كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً، والآخر مذيب عضوي، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين.

د- البلمرة في الطور الغازي: تعد هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة، وهي تنلخص في إمرار المونومير أو المونومير الغازي إلى غرفة التفاعل. وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار الأشعة فوق بنفسجية حيث يتكون البوليمر في الحال مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب. ويمكن استعمال هذه الطريقة لبلمرة المونوميرات المحتوية على مجموعة الفينيل مثل كلوريد الفينيل أو الأيثيلين.

هـ- البلمرة الترسيبية:

تتم البلمرة الترسيبية في الحالة الصلبة، ولكن ليس لها أهمية من الناحية الصناعية في الوقت الحاضر. في بعض أنواع بوليمرات الأضافة يكون البوليمر غير ذائب في المونومير، أو أن بعض أنواع بلمرة المحاليل يكون البوليمر غير ذائب في المذيب المستخدم معه. وبالتالي يترسب البوليمر حال تكونه على هيئة أجزاء صغيرة لا تزال تحتوى على الجذر الحر القادر على الاشتراك في مزيد من تفاعلات البلمرة. ولهذا السبب يلاحظ حدوث زيادة في سرعة التفاعل بعد ترسيب البوليمر، لأن الجذور الحرة المدفونة في

هذه الأجواء المترسبة تبقى فعالة. وإن حدوث تفاعلات الانتهاء بين سلسلتين ناميتين تكون مستبعدة جداً، ومثل هذه البلمرة تسمى البلمرة الترسبية. ومن الأمثلة على هذا النوع من البلمرة مانجدة في بلمرة الأسثيرين في مذييات مثل الكحولات، وبلمرة ميثيل ميثا أكريلات في الماء، أو بلمرة الأكريلونيتريل في الماء، وبلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل وكلوريد الفايثيليدين لأن البوليمرين الناتجين من المونوميرين الأخيرين لا يذوبان في المونوميرين المذكورين المكونين لهما. إن هذه الطريقة من البلمرة متبعة صناعياً ولكن على نطاق محدود جداً لإنتاج بولي كلوريد الفينيل.

ثانياً: الوزن الجزيئي للبوليمرات: يختلف مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها، أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي، ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية وليس الوزن الجزيئي المطلق. ويعتبر الوزن الجزيئي للبوليمرات من الخصائص الهامة جداً للبوليمرات وتعتمد عليه معظم خواص البوليمر الفيزيائية والخواص الميكانيكية، بالإضافة إلى الاستخدامات التكنولوجية للبوليمر. إن قوة البوليمرات ومتانتها ومرونتها تعود إلى تداخل وتشابك السلاسل البوليمرية الطويلة مع بعضها. ويلاحظ أن البوليمرات التي تكون أوزانها الجزيئية أقل من 10.000 لا تتسم بخواص القوة أو المتانة، ولذلك فإن البوليمرات الهامة صناعياً تصل أوزانها الجزيئية إلى ما لا يقل عن 800.000 ويعتمد ذلك على نوع البوليمر واستخداماته، على سبيل المثال، نجد أن البوليمرات المناسبة للاستخدامات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية جداً، بينما تحتاج استخدامات اللواصق إلى بوليمرات ذات أوزان جزيئية أقل نسبياً، ولذلك تعتبر عمليات السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات أثناء إنتاجها هامة جداً. إن مقدار تحسن خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية بزيادة الوزن الجزيئي تبلغ حداً معيناً يكون بعدة مقدار التغيير في هذه الصفات محدودة. لذلك لا تنتج بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية جداً لأن الإفراط في زيادة الوزن الجزيئي يؤدي إلى بعض الصعوبات التكنولوجية أثناء تصنيع البوليمر، فزيادة الوزن الجزيئي مثلاً تؤدي إلى زيادة لزوجة المصهور، وبذلك يؤثر على خواص أنسياب

The graph shows a bell-shaped curve representing a probability density function. The vertical axis is labeled w_x and the horizontal axis is labeled M_x . Three vertical lines are drawn from the horizontal axis to the curve, labeled M_n , M_v , and M_w from left to right, indicating that $M_w > M_v > M_n$ for a polydisperse sample.

شكل (53) منحني توزيع الوزن الجزئي لنموذج من البوليمر.

ولهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل ولنفس السبب نجد هناك تعابير مختلفة للوزن الجزيئي للبوليمرات معتمدة على الطرق المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي، فهناك مايعبر عن معدل عدد الجزيئات يسمى بالمعدل العددي للوزن الجزيئي Number average Molecular weight ويرمز له M_n وتعتمد الطرق المستخدمة في قياسه على قياس عدد الجزيئات. وهناك مايعبر عن معدل وزن الجزيئات وكتلتها ويسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي weight average molecular weight ويرمز له M_w . وهناك مايعبر عن لزوجة محلول البوليمر ويسمى بالمعدل اللزوجي Viscosity Average Molecular Weight ويرمز له M_v . ويمثل المعدل العددي للوزن الجزيئي المعدل الوسطي أو الحسابي للوزن الجزيئي. ونظراً لتعدد الطرق المستخدمة في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات، ولتعدد الأسس التي تعتمد عليها هذه الطرق، توجد أنواع مختلفة من الوزن الجزيئي للبوليمر. أما بالنسبة للطرق المستخدمة في قياس M_w فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحال مع الطرق المعتمدة على تشتيت الضوء. ويكون المعدل الوزني عادة أكبر، أو مساوياً للمعدل العددي، ويعتمد ذلك على الوزن الجزيئي للبوليمر. وتعتبر أجهزة مطياف الكتلة - mass spectrometry مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً، وإن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة عند درجات حرارة مناسبة، وبالتالي فإن إستعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة. وجميع هذه الطرق لا تعطي نفس معدل الوزن الجزيئي لنفس البوليمر لأن قسماً منها تعتمد على قياس عدد جزيئات البوليمر الصغيرة. وعلى هذا الأساس نحصل على أوزان جزيئية مختلفة من القياسات المختلفة

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبولىميرات:

يستخدم العديد من الطرق والأجهزة فى تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبولىميرات مثل: الأزموميتيرات osmometers والطرق العديدة المعتمدة على تشتيت الضوء وقياس اللزوجة. والطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية. ويعبر الوزن الجزيئى للبولىميرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة، وعلى الطريقة المستخدمة فى تعيين الوزن الجزيئى.

أنواع الأوزان الجزيئية للبولىميرات:

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبولىميرات:

أبسط هذه الطرق هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئى للبولىمر. ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئى على عدد السلاسل الجزيئية دون الأهتمام بأوزانها. أما النوع الثانى من الأوزان الجزيئية للبولىميرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها، ويسمى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزنى للوزن الجزيئى. أما النوع الثالث من الوزن الجزيئى فهو يعتمد على لزوجة محاليل البولىمر، ولذلك يسمى أحياناً بالمعدل اللزجى للوزن الجزيئى، وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقى. وتتباين قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبولىمر بتباين الطرق المتبعة فى تعيينها. وتعتمد الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب على إنخفاض درجة التجمد، وأرتفاع درجة الغليان، والضغط الأسموزى.

تجزئة البولىميرات وتوزيع الوزن الجزيئى:

البولىميرات عبارة عن خليط غير متجانس من السلاسل البوليمرية المختلفة الأطوال، غير أن هذه السلاسل البوليمرية متشابهة فى خواصها الكيميائية، كما أن فصل هذا المزيج من الجزيئات المختلفة فى الحجم والمتشابهة فى التركيب غير ممكن بالطرق المتبعة فى فصل المركبات العضوية مثل التقطير التجزيئى والبلورة والأستخلاص والتسامى التى

تعتمد على درجة الغليان ودرجة الأنصهار وقابلية الذوبان ، غير أن معظم طرق تجزئة البوليمرات تعتمد على أختلاف قابلية ذوبان سلاسل البوليمر باختلاف أوزانها الجزيئية. إن الهدف من تجزئة البوليمرات فى الغالب يكون لتعيين طيف توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر والذي يعتبر هام جداً من الناحية العملية لتأثيره الكبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية والتكنولوجية للبوليمر . وهناك عدد من الطرق التى يمكن بواسطتها الحصول على طيف توزيع الوزن الجزيئى للبوليمر دون الحاجة إلى تجزئته.



الفصل الثاني عشر

أنظمة تحضير البوليمرات

عند تصنيع البوليمرات من مونوميراتهما فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على التفاعل الكيميائي المستخدم، كذلك تعتمد على النظام الذي أجرى به تفاعل البلمرة. وتصنف الأنظمة التي تجرى بها تفاعلات البلمرة إلى نوعين رئيسيين:

1 - نظام البلمرة المتجانس؛ وفي هذا النظام تكون التفاعلات مخلوطة تماماً مع بعضها، بحيث لا يكون هناك غير صنف واحد one phase ويدخل في هذا النظام عمليتي البلمرة:

أ- بلمرة المونومير الخالص: يتكون خليط التفاعل من المونومير النقي (مذاباً في العامل الحفاز). ويشترط أن يكون البوليمر الناتج قابلاً للذوبان في المونومير الموجود.
ب- البلمرة في المحلول: يتكون خليط التفاعل من محلول متجانس من المونومير في المذيب العضوي، والبوليمر الناتج قابل للذوبان في هذا المذيب.

2 - نظام البلمرة غير المتجانسة؛ يتكون خليط التفاعل في هذا النظام من صنفين أو أكثر، ويشتمل على عمليات البلمرة التالية:

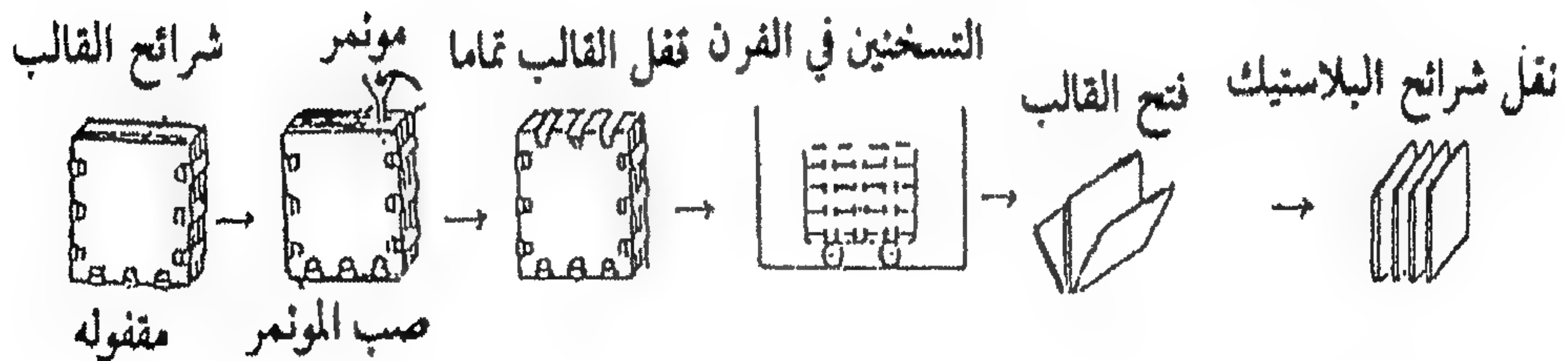
أ- بلمرة المونومير في صورة غازية gas phase polymerization
ب- بلمرة المونومير الخالص ولكن مع ترسيب البوليمر bulk polymerization
ج- بلمرة المعلق suspension
د- بلمرة المستحلب emulsion.

أولاً: نظام البلمرة المتجانس؛

أ- بلمرة المونومير الخالص Bulk polymerization:

تبدأ عملية البلمرة وخليط التفاعل لا يحتوي إلا على المونومير الخالص مذاباً في العامل الحفاز، وخلال عملية البلمرة يتم تحويل المونومير إلى بوليمر تدريجياً، وهو بدوره يذوب

فى المونومير ، بحيث ينتهى التفاعل بالحصول على كتلة البوليمر المتوقعة . وتفاعل البلمرة عموماً تفاعل طارد للحرارة ، وبالتالي فإن نظام المونومير الخالص عملية نظام طاردة للحرارة ، لذلك فإن لزوجة خليط التفاعل خلال عملية البلمرة يجب ألا تكون كبيرة حتى يمكن لحرارة التفاعل أن تتسرب من خليط التفاعل ، بدون أن تتسبب فى إتلاف البوليمر المتكون نتيجة تكسير روابط البوليمر بالحرارة الزائدة ، كما يمكن أن تتسبب تلك الحرارة فى تشكيل البوليمر بشكل آخر غير الشكل المتوقع . ولذلك فإن نظام بلمرة المونومير الخالص يناسب إجراء عمليات بلمرة التكثيف حيث يمكن تقليب خليط التفاعل ، وإخراج فقاعات المنتجات الثانوية ، وذلك لأن بوليمرات التكثيف لها أوزان جزيئية منخفضة نسبياً ، وبالتالي تكون لزوجتها منخفضة ، ولكن فى حالة البلمرة بالاضافة لمونوميرات الفينيل يكون من الصعب استخدام نظام المونومير الخالص ، لأن معدل التفاعل السلسلى فى هذه الحالة يكون معدل سريع جداً ، مما يؤدى لانتاج بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية فى فترة قصيرة . ويؤدى ذلك بدوره إلى رفع درجة لزوجة خليط التفاعل مما يمنع تسريب حرارة التفاعل الكبيرة والتى تتراوح ما بين (10 - 12 كيلوسعر حرارى) ، ولذلك فإن نظام بلمرة المونومير الخالص لا يستخدم فى حالة بلمرة الأضافة ، إلا فى حالات تحضير منتجات بلاستيك فى صورتها المشكلة الأخيرة مثل تغليف الأسلاك الكهربائية ، ومثل تحضير الواح البولى ميثيل ميثا أكريلات ، حيث تتم بلمرة المونومير وخليط التفاعل فى قالب الصب النهائى للشكل المطلوب .



شكل (54) بلمرة المونومير الخالص فى تحضير الواح البولى ميثيل ميثا أكريلات.



إجراءات التغلب على مشكلة تسرب الحرارة في نظام لبلمرة المونومير الخاص؛

1 - إنتاج البوليمر في صورة لوح رقيق مخصص لذلك . ونظراً لقلّة سمك اللوح

فإن الحرارة يمكنها أن تتسرب من خلال هذا السمك الرقيق .

2 - الاحتفاظ بمعدل تفاعل منخفض ويتم ذلك إما بخفض درجة الحرارة، أو

بخفض تركيز العامل المنشط ، ونتيجة لذلك فإن الفترة الزمنية التي نحصل

فيها على اللوح تتراوح ما بين 30 - 100 ساعة (وهي فترة زمنية غير مناسبة

لأقتصاديات التشغيل والإنتاج الصناعي) ، وترتفع درجة الحرارة تدريجياً

مع استهلاك المونومير .

3 - بدء البلمرة بجزئيات بوليمر بادئة صغيرة الوزن الجزيئي تكون موجودة في

صورة سائل ثقيل القوام VISCOUS ويعتبر هذا السائل محلولاً للبوليمر الأولى

في المونومير . ويمكن تحضير هذا السائل بطريقتين ، إما بإذابة بوليمر في

المونومير ، أو بدء عملية المونومير الخالص في وعاء منفصل ثم نقلة إلى لوح

الصب . وبدء البلمرة بهذا السائل يعنى أن جزءاً من عملية تحول المونومير إلى

بوليمر قد تم ، مما يؤدي للتخلص من جزء من حرارة التفاعل ويسرع من

عملية البلمرة .

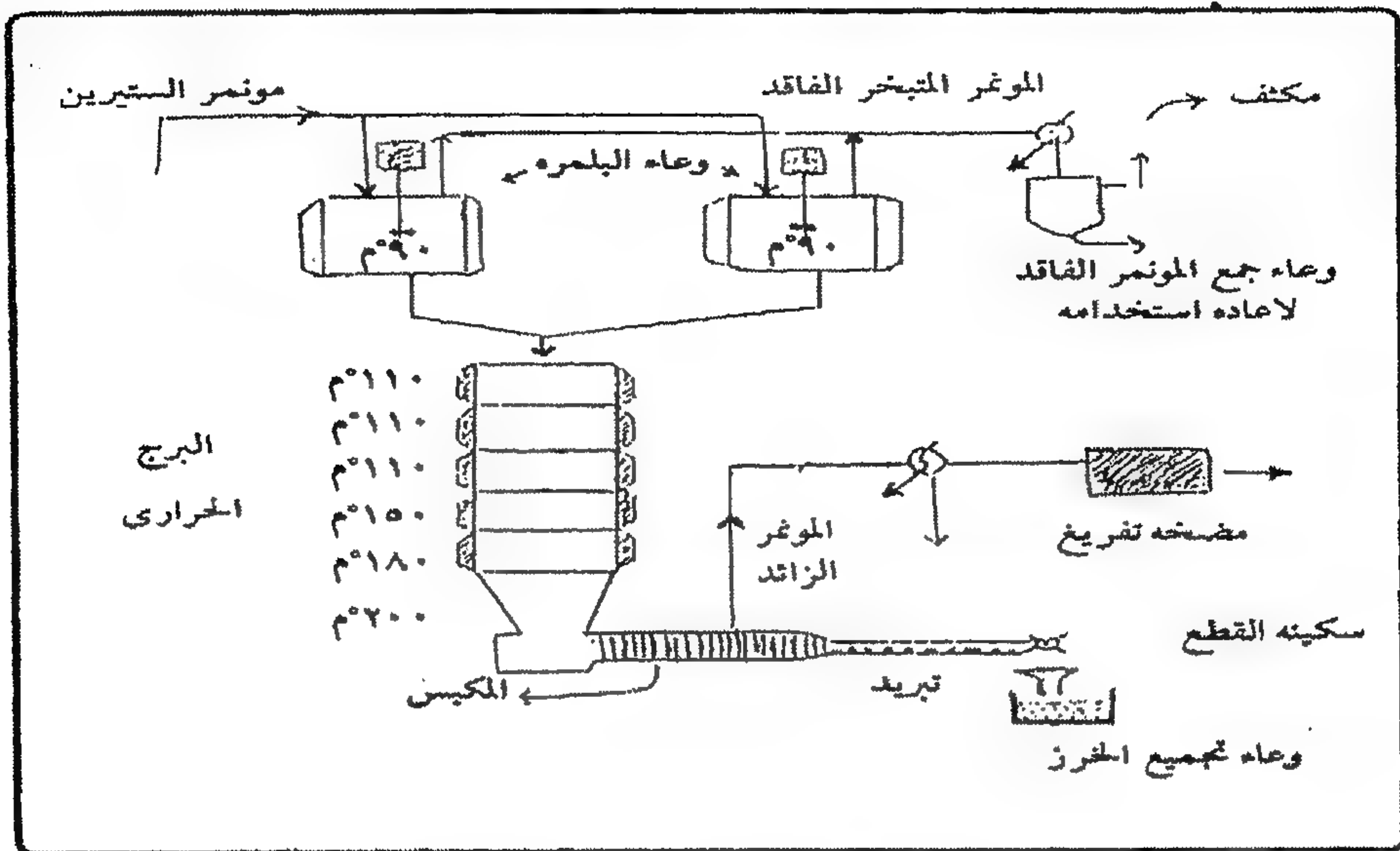
4 - إجراء عملية البلمرة للمونومير الخاص بعملية مستمرة مع تعرض البلمرة

إلى سطوح كبيرة لتسريب الحرارة .

العملية المستمرة لبلمرة المونومير الخالص في الصناعة؛

يمكن عن طريق هذه العملية الهامة صناعياً إنتاج بوليمرات من مشتقات الفينيل

وتجهيزها في صورة خرز لأستخدامها فيما بعد في عمليات تشكيل البلاستيك .



شكل رقم (55) الطريقة المستمرة لبلمرة الستيرين بطريقة المونومير الخالص.

ويتم تحويل أكثر من 40% من المونومير في وعائي التفاعل تحت التقليل، وبعد ذلك يمرر خليط التفاعل الذي يحتوى على البوليمر من أسفل إلى برج حرارى تزداد فيه درجات الحرارة تدريجياً وذلك لحفظ درجة اللزوجة عند الدرجة المعقولة والتي يمكن معها تحريك خليط التفاعل. وتساعد زيادة درجة الحرارة على إتمام تفاعل البلمرة. ويمر خليط التفاعل من برج الحرارة إلى مكبس لأخراج البوليمر الناتج. والمكبس مزود بغلاف مثقب حيث يعرض البوليمر الناتج إلى تفريغ لشفط أى مونومير موجود بدون تفاعل، ثم يترك البوليمر ليبرد قليلاً ثم يقطع فى صورة خرز.

مزايا وعيوب نظام بلمرة المونومير الخالص:

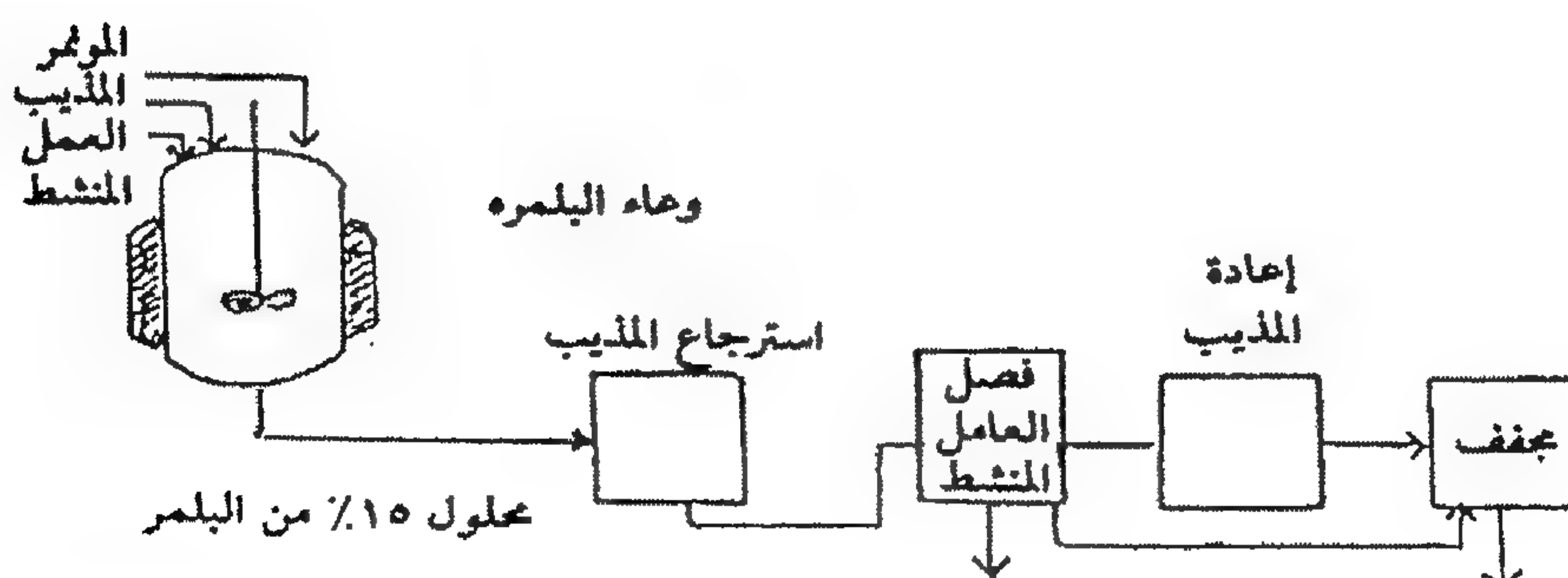
أولاً: المزايا: 1 - البوليمر الناتج يكون نقياً جداً نظراً لعدم وجود مكونات أخرى فى خليط التفاعل ما عدا المونومير والعامل الحفاز. ويعتبر نقاء البوليمرات من المتطلبات الهامة جداً فى بعض التطبيقات الصناعية مثل مجال استخدامات الكهرباء أو الضوئيات. ويمكن أن يتكون البوليمر وهو فى قالب الصب لأعداد منتج البلاستيك فى شكله النهائى خصوصاً

إذا كان مرغوباً في إضافة مادة لعمل روابط عرضية cross-links في البوليمر المطلوب - وتعطى عملية بلمرة المونومير الخالص أكبر نسبة ناتج من البوليمر بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

ثانياً: العيوب: من الصعب إدارتها نظراً لمشكلة تسرب الحرارة، وفي بعض الأحيان تكون العملية بطيئة مما يقلل من أقتصاديات الإنتاج، وإذا تعرض البوليمر لحرارة عالية نتيجة الحرارة المطرودة من التفاعل، فإن ذلك يعطى بوليمراً منخفض الوزن الجزيئي. وفي بعض الأحيان يكون من الصعب التخلص من آخر آثار المونومير غير المتفاعل، لاسيما في حالة الحاجة إلى البوليمر واستخدامه في تغليف الغذاء ومايتطلبه ذلك من قيود على وجود الشوائب في البوليمر.

ب- البلمرة من المحلول: يتم في هذا النظام إذابة المونومير في مذيب معين يصلح لأذابة العامل الحفاز، كما يصلح لأذابة البوليمر الناتج بحيث يكون خليط التفاعل متجانساً في بداية ونهاية البلمرة. ويمتاز هذا النظام بتسريب حرارة التفاعل الكبيرة (نتيجة للسعة الحرارية للمذيب) واستغلالها في تسخين المذيب وتبخيره ويمكن بالطبع إعادة تكثيفه. ويناسب هذا النظام بلمرة مونوميرات الفينيل بغير الطريقة المستمرة، كما وجد أنه يناسب جداً البلمرة في وجود العوامل الأيونية، وعمليات البلمرة في وجود العوامل الحفازة غير المتجانسة مثل عامل زيغلر - ناتا. وقد أمكن بلمرة مونومير الأيزوبيوتيلين في وجود حامض لويس عند درجة حرارة - 5، 65 م⁵

وباستخدام الأيثيلين السائل كمذيب عند هذه الدرجة المنخفضة من الحرارة.



شكل (56) مخطط يوضح أجزاء العملية الصناعية الخاصة ببلمرة الأيزوبيوتيلين بنظام بلمرة المحلول.

ويتم في هذه العملية الصناعية التخلص من الحرارة الزائدة إما بتبخير المذيب وإعادة تكثيفه، أو استخدام أغلفة تبريد، أو مبادلات للحرارة الخارجية، أو استخدام خليط من أى من هذه الطرق. ويجب إجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة انصهار البوليمر الناتج، وإذا تمت العملية عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة انصهار البوليمر فإن البوليمر عندما يتكون يترسب ونحصل في النهاية على معلق للبوليمر بدلاً من محلول مجانس للبوليمر في المذيب. وفي النهاية يفصل المذيب والمونومير الذي لم يتفاعل بإدخال الماء الساخن أو البخار، ونحصل بذلك على معلق من البوليمر في الماء الداخل. وبعد تجفيف البوليمر يصبح في صورة قطع صلبة غير منتظمة الأبعاد. ويتم بعد ذلك إدخال هذه القطع في ماكينات الحقن لصبها وسحبها وتقطيعها بعد ذلك إلى خرز. وإذا كان البوليمر الناتج مطاطاً فإن هذه القطع التي تنتج من العملية الصناعية توضع في بالات للشحن إلى مصانع التشكيل.

مميزات نظام البلمرة من المحلول المتجانس: سهولة عملية تسريب حرارة تفاعل البلمرة- يمكن استخدام البوليمر الناتج في صورة المحلول في المذيب كما هو الحال عند استخدامات البوليمرات في صناعة البويات.

عيوب نظام البلمرة في المحلول المتجانس: استخدام كميات كبيرة من المذيب ويعنى ذلك تكلفة مالية عالية، وكذلك وجود خطورة من قابلية للأشتعال وقد يكون ساماً- فصل المذيب واسترجاعه يحتاج لمعدات تكنولوجية متقدمة ومكلفة- التخلص من آخر آثار المذيب مكلف اقتصادياً- استخدام المذيب كمادة لا تدخل في عملية البلمرة يجعل ناتج التفاعل قليلاً بالنسبة لحجم وعاء التفاعل. كما يؤدي استخدام المذيب إلى تصغير الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج من خلال احتمال حدوث نقل لمركز نشاط سلسلة البوليمر إلى المذيب.

2 - نظام البلمرة غير المتجانس؛

أ- بلمرة المونومير في الصورة الغازية؛

يستخدم المونومير في هذا النظام في الصورة الغازية، وغالباً ما يكون مونومير الفينيل محتويّاً على مجموعات قطبية. ويتم تنشيط وبدء التفاعل بالأشعاعات الضوئية.

ويظهر البوليمر عند تكونه كسحابة بيضاء تنفصل كصنف آخر ، ولذلك فإن باقى خطوات العملية البوليمرية من مرحلة نمو البوليمر وخطوة إنهاء البلمرة تتم فى الصنف الصلب بعد ذلك . ولا يستخدم هذا الصنف كثيراً فى الصناعة . ويمكن اعتبار بلمرة غاز الأيثيلين تحت الضغط العالى عملية بلمرة فى الصورة الغازية ، ولكن فى هذه الحالة فإن خطوات عملية البلمرة تتم فى مصهور البوليمر عالى اللزوجة .

ب - البلمرة من المونومير الخالص ومع ترسيب البوليمر الناتج؛

تبدأ عملية البلمرة بالبوليمر الخالص المذاب فى العامل الحفاز ، ولكن البوليمر الناتج لا يمكنه الذوبان فى المونومير ولذلك عندما يتكون فإنه ينفصل إلى صنف ثانٍ ولذلك يعتبر نظام البلمرة هذا نظاماً غير متجانس ، ومن أمثلة البلمرة بهذا النظام بلمرة مونوميرات كلوريد الفينيل وكلوريد الفينيلين وتراى فلورو إيثيلين والأكريلونيتريل .

ج - بلمرة المعلق؛

تتم البلمرة فى هذا النظام فى الوسط المائى ويكون المونومير غير قابل للذوبان فى الماء ، ولكن يمكن تكوين معلق مئة فى الماء بحيث يصل قطر قطرة المعلق فى المدى (0،01 - 0،1 مم) . ويمكن الوصول إلى هذا الحجم الصغير لقطرة المونومير المعلق نتيجة للتقليب السريع للمونومير فى الماء مع إضافة مواد منشطة للسطح تساعد على حفظ قطرات المونومير المعلق متباعدة وهذه المواد تسمى بالمواد المثبتة ، وهى عبارة عن بوليمرات تذوب فى الماء ووظيفتها زيادة التوتر السطحي بين الأصناف الموجودة حتى تبعدها عن بعضها وتمنع امتزاجها وترسبها ، ومن أمثلة هذه المواد: بوليمر كحول البولى فينيل ، بوليمر ميثيل السليولوز ، الجيلاتين ، و بوليمر اكريلات الصوديوم . كما يمكن كذلك استعمال مسحوق ناعم جداً من كربونات الماغنسيوم . ويجب أن يكون العامل الحفاز المستعمل فى هذا النظام ذائباً فى المونومير . وفى نهاية عملية البلمرة فإن البوليمر الناتج يكون فى صورة كريات معلقة فى الماء تنقى بغسلها بالماء وتجفف . وتستخدم كريات البوليمر مباشرة فى التطبيقات الصناعية للتشكيل . ويستخدم هذا النظام فى تحضير البوليمرات التى تتميز بشفافيتها مثل

العامل الحفاز

المونمر (ميثيل ميثا أكريلات)

ماء

كيمياويات أخرى

نيتروجين

تانك خلط الماء

وعاء البلمرة

ماء مكثف

تبريد ماء

تانك خلط المونمر

تانك خلط البلمر

تبريد ماء

تانك غسيل البلمر

ماء الغسيل

تجفيف بالطرد المركز

نقل البلمر

268

وتستلزم العملية إدخال غاز النيتروجين في وعاء البلمرة قبل إدخال الماء والمونومير مع العامل الحفاز، كما يجب أن يكون وعاء التفاعل مبطناً من الداخل بالزجاج وتكون سعة في حدود 20000 جالون. وأهم عامل لأنجاح عملية بلمرة المعلق هو استمرار التقلب الشديد لاسيما في الفترة التي يصل فيها التفاعل من 20 - 70 % من تحول المونومير، لأنه في مرحلة ما قبل الـ 20 % تحول يكون المونومير في الصورة السائلة ويسهل إعادة تعليق في الماء، وبعد 70 % يكون البوليمر في صورة جسيمات صلبة لا تميل للترسيب مع بعضها، وفي حالة انخفاض معدل التقلب فإن البوليمر كلة يتجمع في صورة كتلة واحدة كبيرة، وتكون كريات البوليمر الناتج سهلة في التعامل معها وهي رطبة ومبللة، ولكن عند جفافها يتولد على سطحها كثير من الشحنات الكهربائية الأستاتيكية. وتميل نتيجة لذلك إلى الالتصاق مع أى شيء، وتباع هذه الكريات إلى مصانع تشكيل البلاستيك مباشرة. ومن الأستعمالات الهامة لهذه الكريات إنتاج راتنجات التبادل الأيوني من مشتقات البولي ستيرين.

مميزات عملية بلمرة المعلق: يمكن التخلص من حرارة البلمرة بسهولة في الوسط المائي - نحصل على البوليمر في صورة بسيطة يمكن التعامل معها.

عيوب عملية بلمرة المعلق: كمية الناتج منخفضة بالنسبة لحجم وعاء التفاعل - درجة نقاوة البوليمر قليلة بالمقارنة بالبوليمر المنتج بنظام المونومير الخالص، نظراً لأحتمال وجود بعض الشوائب من المواد المثبتة الإضافية عالقة بسطح كريات البوليمر - يصعب إجراء العملية في صورة مستمرة.

د- بلمرة المستحلب: نظام بلمرة المستحلب مثل نظام بلمرة المعلق يتم في وسط مائي، ولكن تختلف بلمرة المستحلب عن بلمرة المعلق بالنسبة لنقطتين أساسيتين:

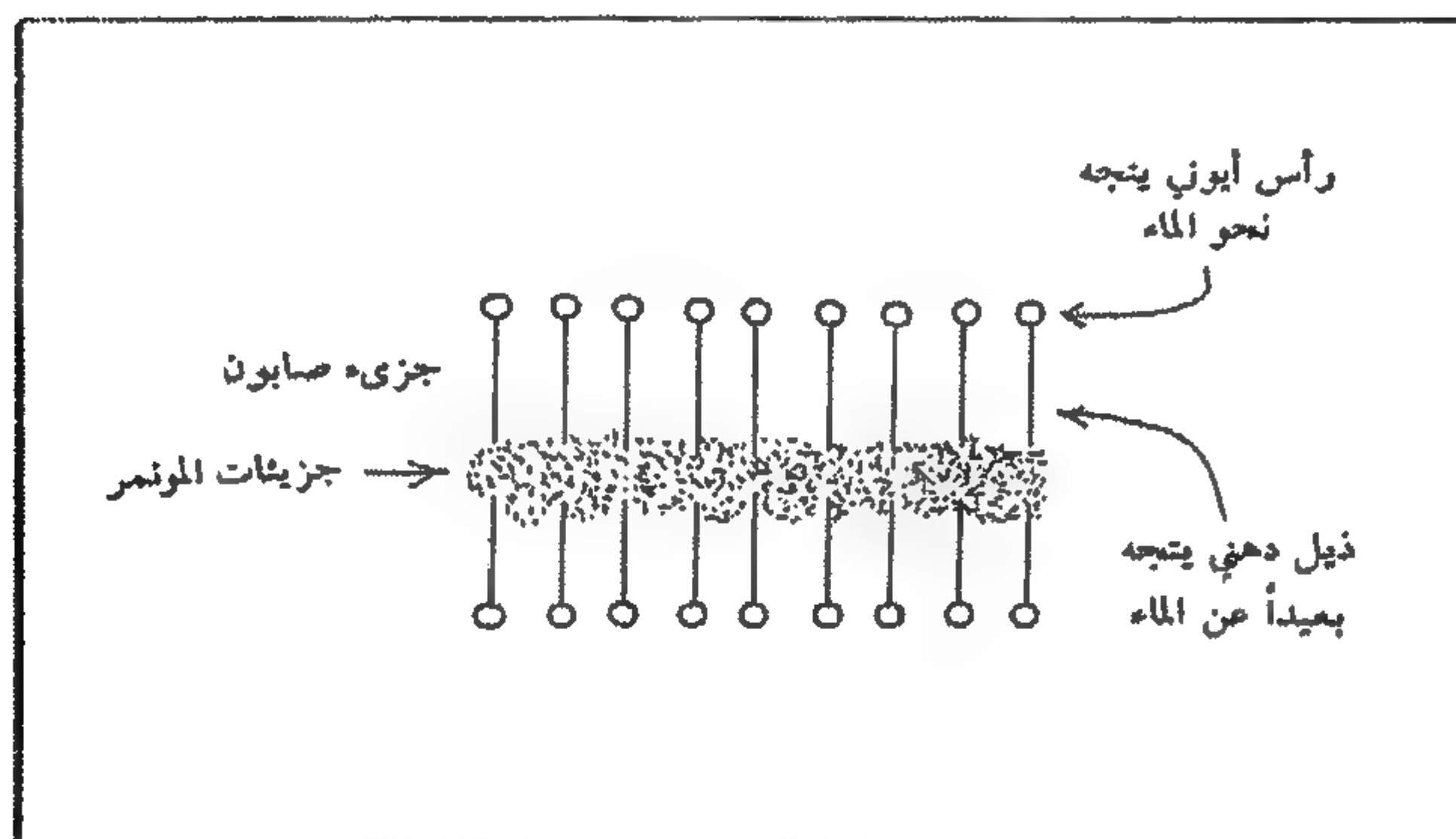
1 - العامل الحفاز في بلمرة المستحلب يكون مركب قابل للذوبان في الماء، ولكنة في

بلمرة المعلق يذوب في المونومير.

2 - حجم حبيبة البوليمر المتكون في بلمرة المستحلب يكون متناهي في الصغر.

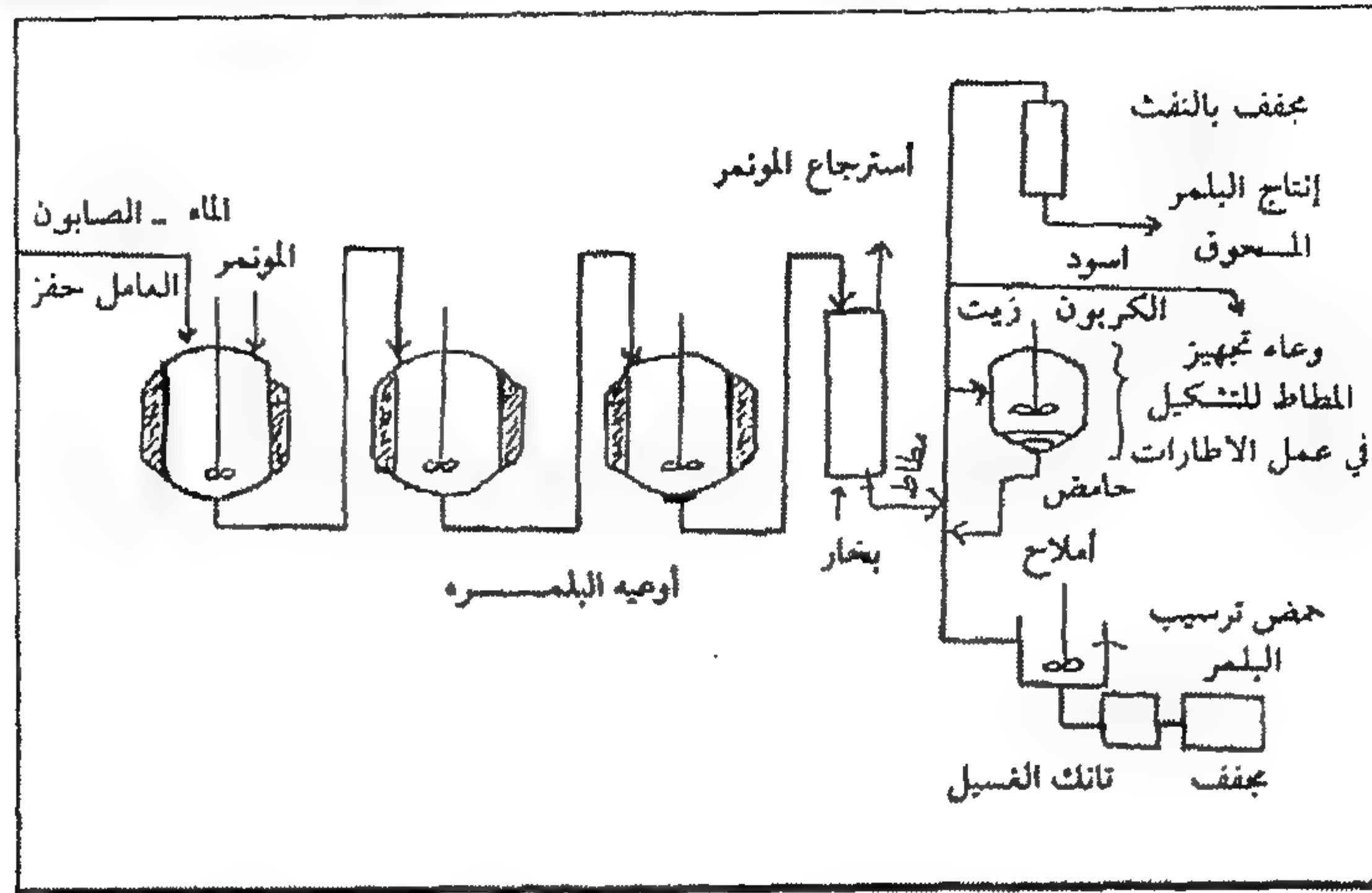
و يدخل الصابون كمكون رئيسي في خليط التفاعل، لأنه هو المسؤول عن عمل مستحلب

المونومير ونشرة في الوسيط المائي، وبالتالي يكون مسؤولاً عن تكوين البوليمر وبقائه في صورة المستحلب. وعلى هذا يكون خليط التفاعل متكوناً من: مونومير لا يذوب في الماء، وعامل حفاز يذوب في الماء، وصابون لأستحلاب المونومير في الماء، ووسط مائي. وفي أول التفاعل تنتظم جزيئات الصابون في تجمعات تتكون كل خلية من 5 - 60 جزيء صابون.



شكل رقم (59) خلية من جزيئات الصابون داخل فيها جزيئات المونومير.

ويدخل بعض جزيئات المونومير بداخل خلايا الصابون، ولكن معظم جزيئات المونومير تكون خارج خلايا الصابون، وفي صورة مستحلبة لقطرات دقيقة جداً منتشرة في الوسيط المائي. وقد ابتكر نظام بلمرة المستحلب خلال فترة الحرب العالمية الثانية لإنتاج مطاط صناعي بعد أن قطعت موارد المطاط الطبيعي من الشرق الأقصى عن الولايات المتحدة الأمريكية، وكان هذا الابتكار من أروع ما ابتكره الكيميائيون حيث نجحوا في إنتاج مطاط صناعي بلمرة خليط من مونومير الأستيرين مع البيوتادايين، وهو المعروف بإسم مطاط (SBR) وما زال هذا المطاط من أروع أنواع المطاط الصناعي التي ابتكرها الكيميائيون.



شكل رقم (60) إنتاج مطاط (SBR) بطريقة بلمرة المستحلب.

جدول رقم (24) تركيب خليط بلمرة إنتاج مطاط (SBR)

النسبة الوزنية	اسم المادة	النسبة الوزنية	اسم المادة
5.2	صابون	75	بيوتاديين
0.5	فوق كبريتات البوتاسيوم (عامل حفاز)	25	ستيرين
0.3	لورال ميركبتان.	180	ماء

وتشتمل العملية الصناعية على أوعية البلمرة التي يجب أن تبطن بالزجاج ، وينتج البوليمر منها وهو في صورة المستحلب المطاطي (اللاتكس) ، ويمكن أن ينقل هذا اللاتكس أولاً: إلى وعاء التجهيز لأستعمالة في تشكيل الأطارات مثلاً بإضافة المواد اللازمة مثل أسود الكربون وغيره من الإضافات اللازمة.

ثانياً: قد ينقل اللاتكس إلى أبراج تجفيف بالبخار ، وبذلك نحصل على البوليمر في صورة مسحوق .

ثالثاً: يرسب البوليمر من اللاتكس بعملية ترسيب بإستخدام الأحماض والأملاح ، ويتبع الترسيب فصل البوليمر وهو في صورة قطع غير منتظمة تجفف وتشن.

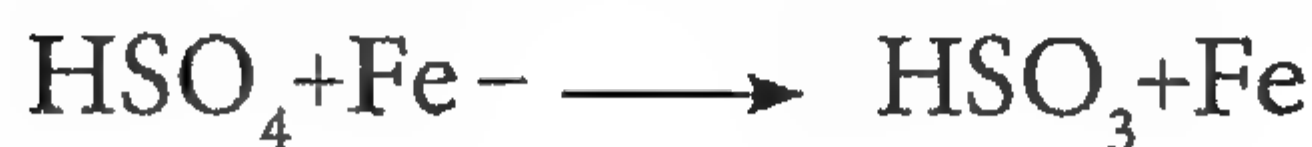
مميزات عملية بلمرة المستحلب: العملية سهلة في إدارتها ودرجة اللزوجة لوسط التفاعل منخفضة بالنسبة لعملية البلمرة في المحلول بنفس التركيز ، كما أن وجود الماء بسعة الحرارية الكبيرة يساعد على تسرب حرارة التفاعل الكبيرة. ويمكن الحصول على معدل عال للتفاعل كما يمكن إنتاج جزيئات بوليمر بوزن جزيئي عالي ، من خلال استعمال درجة تركيز عال من الصابون ، ودرجة تركيز أقل من العامل الحفاز. ويستخدم البوليمر وهو في صورة مستحلب اللاتكس الناتج في صناعة البويات واللواصق وغيرها ، كما أن البوليمر ينتشر بشكل جيد في المستحلب.

عيوب عملية بلمرة المستحلب: صعوبة الحصول على بوليمر نقي-الحاجة إلى عمليات تكنولوجية عالية للحصول على البوليمر في الصورة الصلبة- وجود الماء يقلل من كمية الإنتاج بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

أنظمة إنتاج الشقوق الحرة اللازمة لعملية البلمرة من المستحلب:

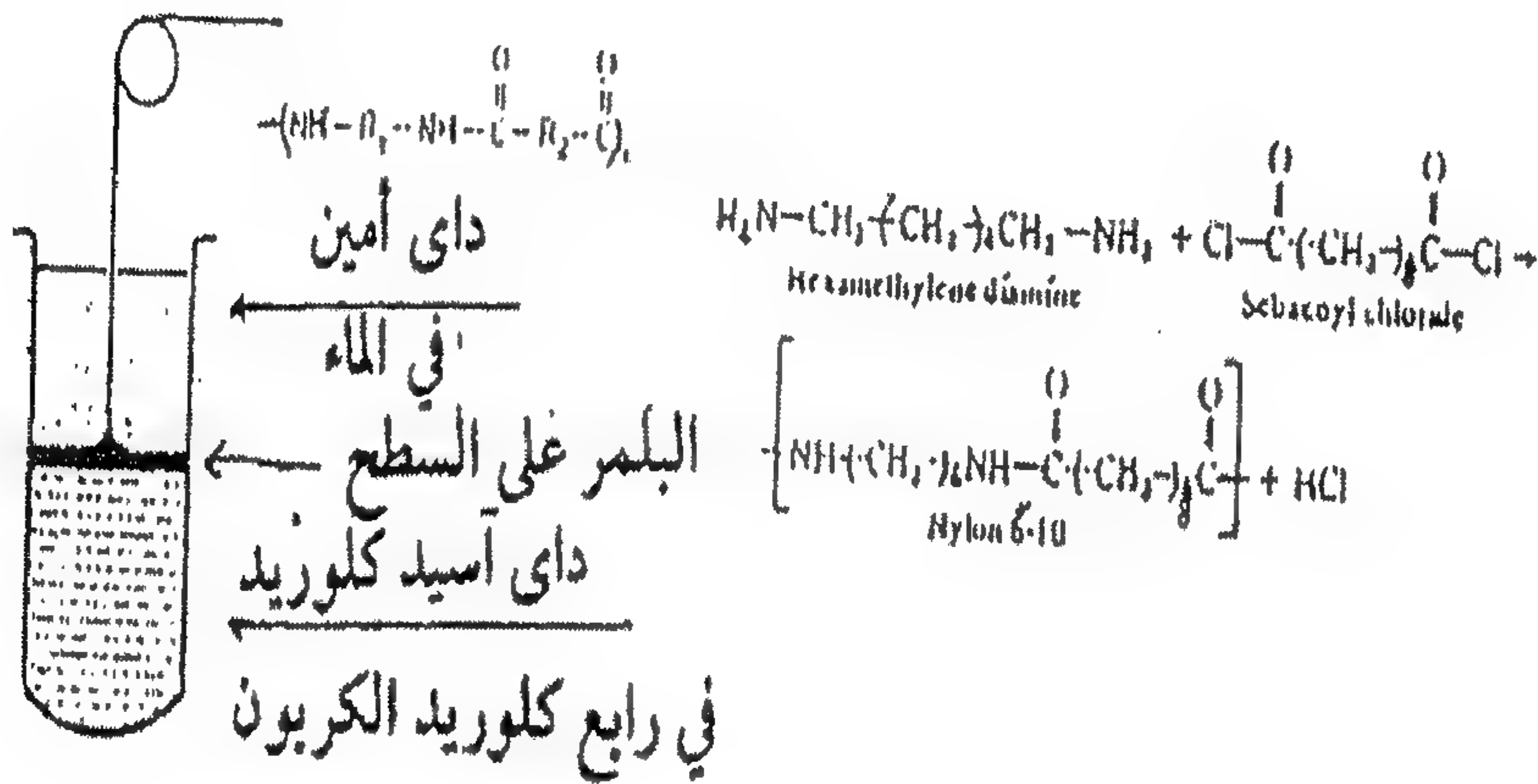
من الضروري أن يكون العامل الحفاز (مصدر الشقوق الحرة اللازمة) قابلية للذوبان في الماء فلذلك لا يصلح استخدام مركب بيروكسيد البنزويل لانه لا يذوب في الماء. وقد وجد أن أنسب مصادر الشقوق الحرة هو مركب فوق كبريتات البوتاسيوم ، أو فوق كبريتات الأمونيوم potassium or ammonium persulfate

أنظمة الأكسدة والأختزال: وجد أنه بدلاً من استعمال مركبات فوق الكبريتات بمفردها فإنه من الأفضل استخدامها في وجود عامل مختزل مثل ثيوكبريتيت البوتاسيوم KHSO_3 أو كبريتات الحديدوز ferrous sulfate وتنتج الشقوق الحرة من خلال تفاعل الأكسدة والأختزال التالي:



نظام البلمرة من السطح بين الصنفين:

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل بين مونوميرين أحدهما يذوب في الماء، والآخر يذوب في مذيب عضوي لا يمتزج بالماء. وتحت الظروف المناسبة تبدأ البلمرة عند سطح الاتصال بين السائلين. ومن أمثلة هذا النوع من البلمرة تجربة إنتاج حبل النايلون وفيه ينتج بوليمر البولي أميد (النايلون 610) بالتفاعل بين هكساميثيلين داي أمين hexamet-ylene diamine المذاب في الماء مع المونومير الآخر، وهو ثنائي كلوريد حامض اسباسيك sebacic dichloride المذاب في مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون.

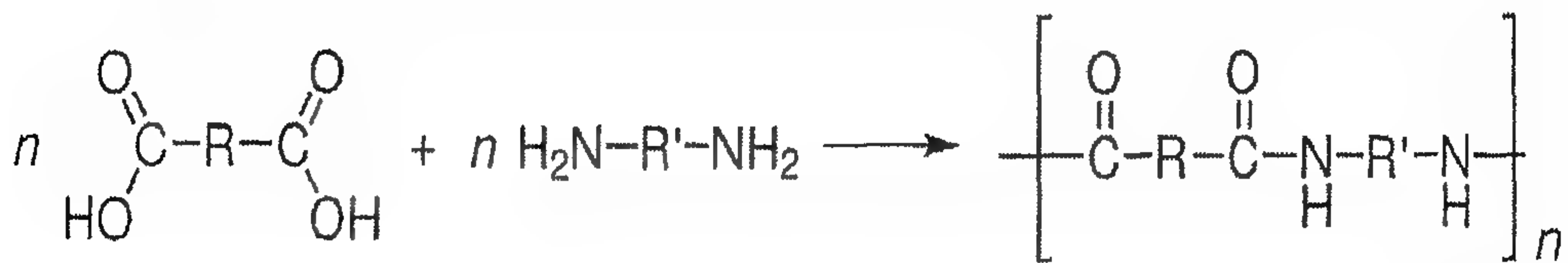


شكل رقم (61) البلمرة من السطح بين صنفين (تجربة حبل النايلون)

ويضاف محلول البوليمرين إلى بعضهما في وعاء البلمرة بدون تقليب، فيظهران على شكل طبقتين غير ممزجتين، وعند إضافة قطرة من محلول النشادر (كوسط قاعدي لأمتصاص حامض الهيدروكلوريك الناتج من تفاعل البلمرة) فإن بوليمر النايلون 610 يتكون في الحال على سطح الانفصال بين محلولي المونوميرين ويمكن سحبه بإدخال قضيب زجاجي، ويلف البوليمر بعد ذلك على القضيب الزجاجي بتدوير القضيب بصفة مستمرة إلى أن ينتهي تركيز المونوميرات. ويمكن إنتاج النايلون بهذا النظام، ولكنة بطريقة مختلفة بحيث يمكن خلط محلولي المونوميرين في خلاط سريع ويتكون البوليمر اثناء التقليب السريع على شكل حبيبات معلقة، وذلك عند سطوح الانفصال العديدة بين قطرات محلولي الخيط، ويشبة البوليمر الناتج البوليمرات التي تنتج بنظام بلمرة المعلق.

اسم النايلون:

تم اشتقاق اسم النايلون من الصفة الجاذبة للجوارب النسائية المصنوعة من النايلون وهي مقاومتها للتمزق. فبدل استخدام الاسم التقني البولي أميد 6،6 تم اقتراح اسم NO RUN أى لا تجرى إلا أنه لم يقبل من قبل شركة دويونت التي أرادت اسماً تجارياً. ومع أن الجوارب المصنوعة من هذه الألياف كانت جيدة، ولكنها حقيقة ليست ثابتة على الساق، ولذلك رفض الاسم. فاقترح عكس اللفظ أى NURON إلا أنه لم يقبل أيضاً، إلى أن تم الاتفاق على اسم نايلون. NYLON تمكن فريق باحثى شركة ديبونت برئاسة دلاس كاروثرز من تطوير أول نسيج أنتج صناعياً بشكل كامل والذي أطلق عليه اسم (النايلون) وقدم الفريق النسيج لصنع الجوارب النسائية التي عرضت أولى تصميمها فى المعرض الدولى فى نيويورك 1939 وفى معرض البوابة الذهبية فى سان فرانسيسكو، ثم عرض الجوارب النسائية العام الذى تلاه وحقق نجاحاً كبيراً وغزا الأسواق، ثم بوشر باستخدام النايلون فى صناعات السيارات والمفروشات. وأصبح النايلون علامة فارقة فى تاريخ الأنسجة الصناعية الجديدة فى القرن العشرين، أما الاسم الذى أعطى لهذا المنتج فهو ناتج عن دمج اختصار لكلمتى نيويورك NY ولندن LON فأصبح الاسم NYLON نايلون. البولى أميد نوع من أنواع البولييمرات التى لديه مستقبل واعد جداً، وذلك بفضل الخصائص الميكانيكية والكيميائية، يضاف إلى ذلك تميزه بالمقاومة الخارقة للعوارض الطبيعية التى يمكن أن يتعرض له. ما يميز بين مختلف أنواع البولى أميد هو درجة حرارة الذوبان وبالتالي المقاومة فى وجه الحرارة المرتفعة مقدرتها على الصمود. وأما سلبيات هذا النوع من البولييمر فهو خاصية امتصاصه للماء وذلك يعود إلى أن هذه الخاصية موجودة بمجموعة الأمين، وهذا يعد مؤشر سلبى للمادة النهائية، حيث أن امتصاص الماء قد يؤدى إلى مشاكل عدة فى نوعية وكفاءة المنتج النهائى المطلوب الوصول إليه.



التفاعل العام للنايلون.

انتاج النايلون؛

يوضح الجدول (25)

العمليات الصناعية، المواد الخام والمنتجات من هذه العمليات.

البلمرة	فى هذه العملية الكيماوية يتم انتاج بوليمر النايلون باستخدام مادة كابرو لكتام (caprolactum) وحامض الخليك .
تقطيع خرز النايلون	يمر حبل بوليمر النايلون على ماكينة تقطيع تقوم بتحويل الحبل المستمر الى خرز النايلون.
الصهر	فى هذه العملية يتم صهر خرز النايلون، ثم يضخ الى فونيه غزل ذات ثقوب دقيقة حسب النعومة المطلوبة.
الغزل	يضخ البوليمر المصهور من خلال ثقوب فونيه الغزل، وبمجرد خروج المصهور من الثقوب يقابله هواء بارد فتتجمد الشعيرات، وينتج شعيرات النايلون المستمرة.
السحب والبرم	فى هذه العملية يجرى شد على الخيوط الناتجة، ثم تعطى برمات ويتم تدويرها على بكر بالشكل المطلوب لانتاج خيوط نايلون بشعيرات مستمرة.
التضخيم	تجرى هذه العملية على خيوط النايلون لاعطائها شكلاً متضخماً، وذلك بتسخين الخيط ثم تجعيد الشعيرات وتبريدها لانتاج خيوط النايلون ذات المطاطية العاليه
السحب والتجعيد	تجرى هذه العملية فى خط انتاج الياف النايلون، حيث تجمع أشرطة الشعيرات المستمرة من فونيات الغزل ويجرى عليها شد وتجعيد .
التقطيع والكبس فى بالات	تمر طبقة الشعيرات المستمرة المجهزة الى ماكينة التقطيع حيث يتم تقطيع الشعيرات المستمرة الى ألياف بطول الياف الصوف.

جدول (26) صناعة النايلون

العملية	المدخلات	الوظيفة	المنتج
البلمرة	خرز كابر ولكتام	تكوين بوليمر النايلون	حبل بوليمر النايلون
تقطيع خرز النايلون	حبل بوليمر النايلون	تقطيع حبل النايلون إلى خرز	خرز النايلون
انصهار الخرز	خرز نايلون	تسخين الخرز للانصهار	نايلون مصهور
الغزل	نايلون مصهور	دفع مصهور النايلون من خلال فونيات الغزل	شعيرات نايلون مستمرة على بكر
السحب والبرم	شعيرات نايلون مستمرة	سحب الفيلامنت وبرمها الى خيوط	خيوط نايلون فيلامنت
تضخيم الخيط	خيط شعيرات مستمرة	تحويل الخيط من مظهر حريري إلى مظهر مضخم	خيط نايلون مضخم
السحب والتجعيد والتقطيع	تجمع حبال الشعيرات المستمرة	ضبط الدنير والتجعد والتقطيع إلى ألياف	ألياف نايلون متجعدة
الكبس في بالات	الياف النايلون ورق بولي اثيلين رباط بولي بروبيلين	تعبئة الألياف في بالات	بالات ألياف نايلون

انتاج البوليستر

يوضح الجدول (27)

العمليات الصناعية، المواد الخام والمنتجات من هذه العمليات

انتاج وحدة الاستر	في هذه العملية يتم تفاعل كيميائي بين مونواثيلين جليكول، دايميثيل تيرفثالات لاناج دايجليكول ترفثالات
البلمرة	تجرى عملية البلمرة للمركب دايجليكول تيرفثالات لاناج بوليمر البوليستر
الغزل	تجرى هذه العملية لإنتاج الألياف حيث يضخ بوليمر البوليستر المصهور الى فونيات الغزل التي بها عدد كبير من الثقوب، وتخرج الشعيرات المستمرة فيقابلها تيار هواء بارد فتتجمد، ويجمع الحبل الناتج في علب أسطوانية لتغذية المرحلة التالية. وتعتمد دقة الشعيرات الناتجة على قطر فتحات فونيات الغزل.
الشد والتجعيد	في هذه العملية يجمع عدد كبير من اشربة الشعيرات المستمرة ويجرى عليها الشد ثم التجعيد وتجهز بغسلها وازافة بعض المواد
التقطيع والكبس في بالات	تمر طبقة شعيرات البوليستر المستمرة بعد تجهيزها وتجهيدها الى ماكينة التقطيع، حيث تقطع الشعيرات المستمرة الى طول شعيرات القطن، أو طول شعيرات الصوف، ثم تكبس الألياف في بالات وتغطي بشرائح البولي إيثيلين.
الغزل	في هذه الحالة (للخيوط) يكون عدد الشعيرات في الفونية الواحدة هو العدد المكون للخيوط، وهو أقل بكثير من عدد الشعيرات في حالة انتاج الالياف. والخيوط الناتجة من الغزل تعرف بخيوط "POY" أي الخيوط التي لم تترتب جزيئاتها بعد.
برم الخيوط	في هذه العملية تعرض الخيوط الناتجة من المرحلة السابقة الى عملية سحب، ثم تعطى مقدار البرم المطلوب لاناج خيوط البوليستر ذات الشعيرات المستمرة.
التضخيم	في هذه العملية تقوم ماكينة خاصة بتضخيم الخيط وعمل تموجات فيه لتغيير خواصه ومظهره

جدول (28) صناعة البوليستر

العملية	المدخلات	الوظيفة	المنتج
انتاج وحدة بناء الاستر	دايمثيل ترفثاليت مونواثلين جليكول	تبادل الاستر	داى جليكول تيرفيثاليت
البلمرة	دايجليكول ترفثاليت	تكوين البوليستر	بوليستر البوليستر
الغزل (لانتاج حبل شعيرات مستمرة)	مصهور بوليستر البوليستر	ضخ البوليستر من خلال فونيات الغزل	حبل شعيرات البوليستر المستمرة
الشد والتجهيز	تجمع حبال الشعيرات زيوت تجهيز	ضبط دبر الشعيرات وعمل تجعد فى الشعيرات	تجمع حبال الشعيرات المسحوبة والمجعدة
التقطيع	حبال الشعيرات المجهزة	تقطيع الشعيرات المستمرة الى قصيرة	الياف بوليستر بمواصفات القطن او الصوف
الكبس فى بالات	ألياف بوليستر بولى اثيلين للتغليف رباط بولى بروبلين	كبس الالياف الناتجة فى بالات	بالات الياف بوليستر قطنى أو صوفى
غزل خيوط البوليستر	بوليستر مصهور	ضخ مصهور البوليستر خلال الفونيات	خيوط شعيرات مستمرة (POY)
برم - حلقى	خيوط بوليستر (POY)	سحب وبرم الخيط	خيوط بوليستر فيلامنت
تضخيم الخيط	خيوط بوليستر (POY)	تجعيد الشعيرات المستمرة فى الخيط	خيوط بوليستر مضخمة



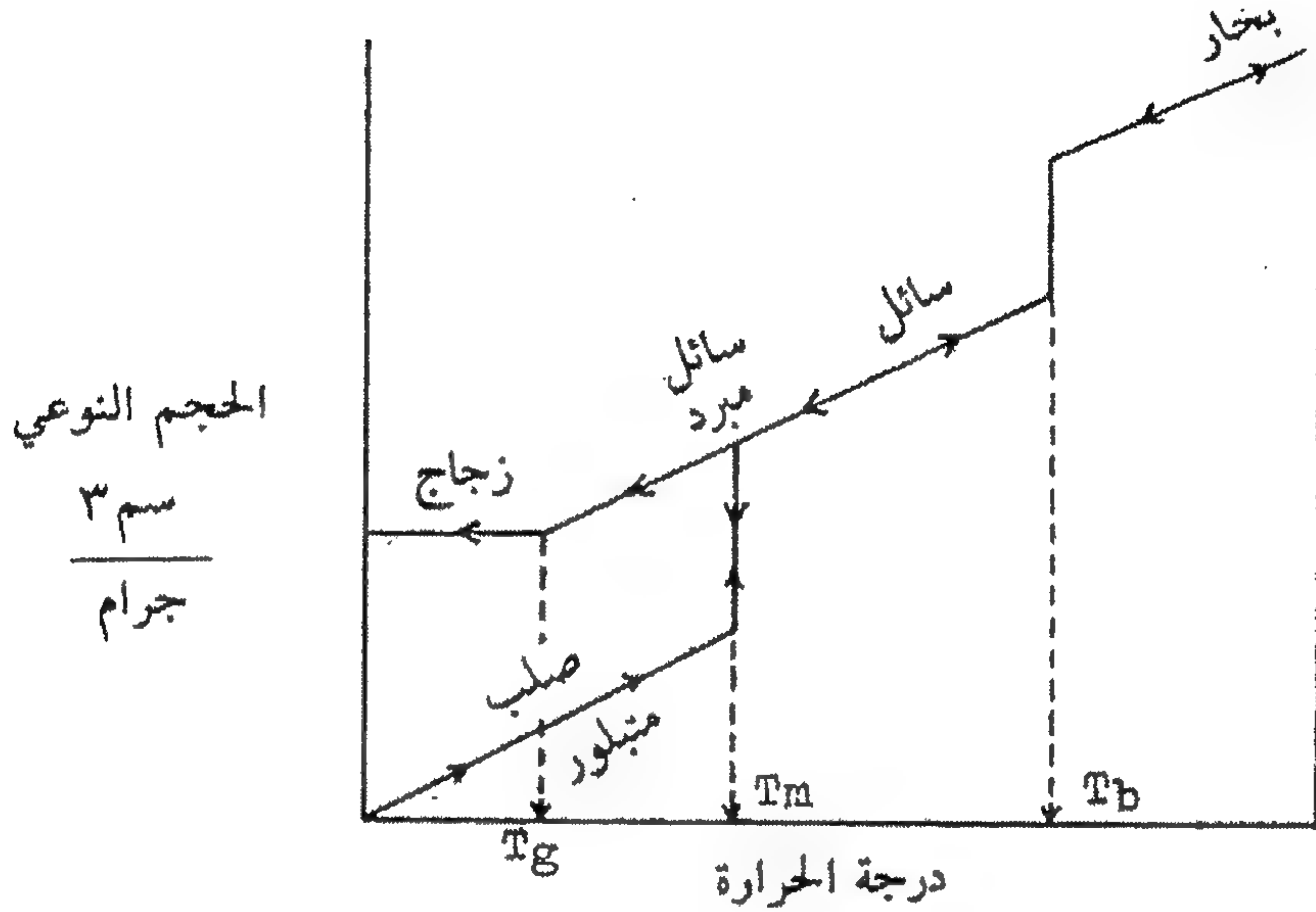
الفصل الثالث عشر

حالات التحول الحرارى فى جزيئات البوليمرات

أولاً: حالة التحول الحرارى من الدرجة الأولى فى الجزيئات الصغيرة :

حالات التحول الحرارى فى المواد العضوية ذات الوزن الجزيئى الصغير: عند صهر المواد الكيميائية العضوية المتبلورة ذات الوزن الجزيئى الصغير ، فإنها تنتقل من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة عند درجة حرارة محددة ، وهى درجة الانصهار (T_m) وتظل هذه الدرجة ثابتة لا تتغير ، حتى تتحول كل المادة الصلبة إلى سائل . وكذلك عند تسخين المواد العضوية السائلة البسيطة ، فإنها تصل إلى درجة حرارة محددة وهى درجة الغليان ، والتي يتحول السائل عندها إلى الحالة الغازية . وحالة الانصهار وحالة الغليان المشار إليهما تمثلان حالتى تحول حرارى من الدرجة الأولى . وخلال حالات التحول بالحرارة هذه يحدث تغيير فى خواص المادة مثل الوزن النوعى ، والحرارة الكامنة والخواص الديناميكية الأولية الأخرى . ولكن كيف يتم التحول الحرارى من حالة للمادة إلى حالة أخرى ؟ كما هو معروف فإن جزيئات المواد تكون لها ثلاث حركات جزيئية طبقاً لكمية الطاقة الحرارية المتاحة وهذه الحركات هى: الحركة التذبذبية vibrational والحركة الألتافية rotatioal والحركة الأنتقالية transitional . فى الحالة الصلبة المتبلورة نجد أن جزيئات المادة تكون مثبتة فى وضعها فى الشبكة البلورية ولايتاح لها إلا الحركة التذبذبية وهى فى مكانها . وعند رفع درجة الحرارة فإن مدى التذبذب يزداد تدريجياً حتى يصل إلى نقطة لا تتحملها الروابط بين الجزيئات ، وتنكسر الشبكة البلورية ويتاح للجزيئات أن تقوم بالحركات الألتافية والأنتقالية ، مع بدء عملية تحول الصلب إلى الحالة السائلة . وتستمر عملية التحول مع ثبات درجة الحرارة والتي تسمى درجة الانصهار ، وهى تمثل تحول حرارى من الدرجة الأولى . وإذا تتبعنا العلاقة بين التغيير فى الحجم النوعى (وهى خاصية من خواص المادة تتغير بالتسخين) ودرجة الحرارة التى تتعرض لها المادة نرى

كما في الشكل رقم (62) إن الحجم النوعي لمادة صلبة متبلورة يزيد تدريجياً بالتسخين حتى تصل درجة حرارة الأنصهار يحدث عندها زيادة مفاجئة كبيرة في الحجم النوعي ويتم هذا مع ثبات درجة الحرارة.



شكل رقم (62) التغير في الحجم النوعي مع درجة الحرارة.

وبعد تحول كل المادة الصلبة إلى الحالة السائلة يبدأ الحجم النوعي في الزيادة من جديد، باستمرار إرتفاع درجة الحرارة حتى درجة الغليان وتتحول السائل إلى بخار عند (T_b) ، وهي درجة الغليان مع ثبات درجة الحرارة كذلك أثناء عملية التحول. وبالعكس إذا بدأنا بسائل مصهور (مصهور المادة الصلبة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الأنصهار للمادة الصلبة (T_m) وبدأنا في خفض درجة الحرارة، فإن الحجم النوعي للسائل يقل تدريجياً، حتى نصل إلى درجة حرارة (T_f) وهي تمثل درجة تجمد السائل، وعندها ينخفض الحجم النوعي فجائياً وبدون التغير في درجة الحرارة وحتى تتحول كل كمية المادة السائلة إلى مادة متبلورة. بمعنى أن خط سير الانخفاض في الحجم النوعي ينخفض بخفض درجة حرارة المصهور، ويكون في اتجاه العكس تماماً لأتجاه

سير الزيادة فى الحجم النوعى عند زيادة درجة حرارة المادة الصلبة. وتعتبر لذلك حالات الأنصهار والتجمد والغليان حالات تحول حرارى من الدرجة الأولى.

ثانياً: حالة التحول الحرارى من الدرجة الثانية؛

إذا بدأنا كذلك بمصهور سائل لمادة صلبة وخفضنا درجة حرارته بطريقة فجائية سريعة (التبريد السريع) (quenching) حيث يتحول المصهور إلى سائل مبرد بدلاً من صلب متبلور، وبزيادة معدل التبريد يتحول السائل المبرد فجأة إلى مادة صلبة زجاجية خالية من النظام البلورى تماماً. وقد اتفق على تسمية درجة حرارة التحول إلى الحالة الزجاجية glass transition state ويرمز لها بالرمز (Tg). ويعتبر تحول السائل المبرد إلى الحالة الزجاجية، حالة انتقال حرارى من الدرجة الثانية وذلك بالمقارنة بحالة الأنصهار أو بحالة الغليان لأنها حالة غير عكسية.

حالات التحول الحرارى فى جزيئات البوليمرات؛

تختلف البوليمرات عن جزيئات المركبات ذات الوزن الجزيئى الصغير، فى أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة 100 %، فى حين أن جزيئات البوليمرات تحتوى على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة، وليس هناك أى بوليمرات تصل فيها درجة التبلور إلى 100 %. ولهذا السبب فإن البوليمرات شبة المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الأنصهار لا يكون لها قوام صلب، ولكن يكون لها قوام جلدى أو مطاطى. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحويلها إلى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة حرارة الأنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئى الصغير فإنها تظل عند تسخينها فى الحالة الصلبة المتبلورة، إلى أن تصل إلى درجة حرارة الأنصهار، وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأى حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الأنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة فى البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هى، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك فى الأنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

التحول الحرارى عند خفض درجة الحرارة:

وجد أنه إذا خفضت درجة الحرارة التي يتعرض لها بوليمر صلب (جلدى) (بالتبريد التدريجى للبوليمر)، فإنه يحدث عند الوصول إلى درجة حرارة معينة تجمد المناطق الغير متبلورة فى البوليمر، وتتسبب فى أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة، ولكنها غير متبلورة وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التي يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الانتقال الزجاجى (T_g). وبذلك فإن البوليمر عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانتقال الزجاجى (T_g) يكون عبارة عن مادة صلبة قاسية كالزجاج. وعند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانتقال الزجاجى وأقل من درجة حرارة الانصهار يكون للبوليمر قوام جلدى أو مطاطى.

التحول الحرارى عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار (T_m):

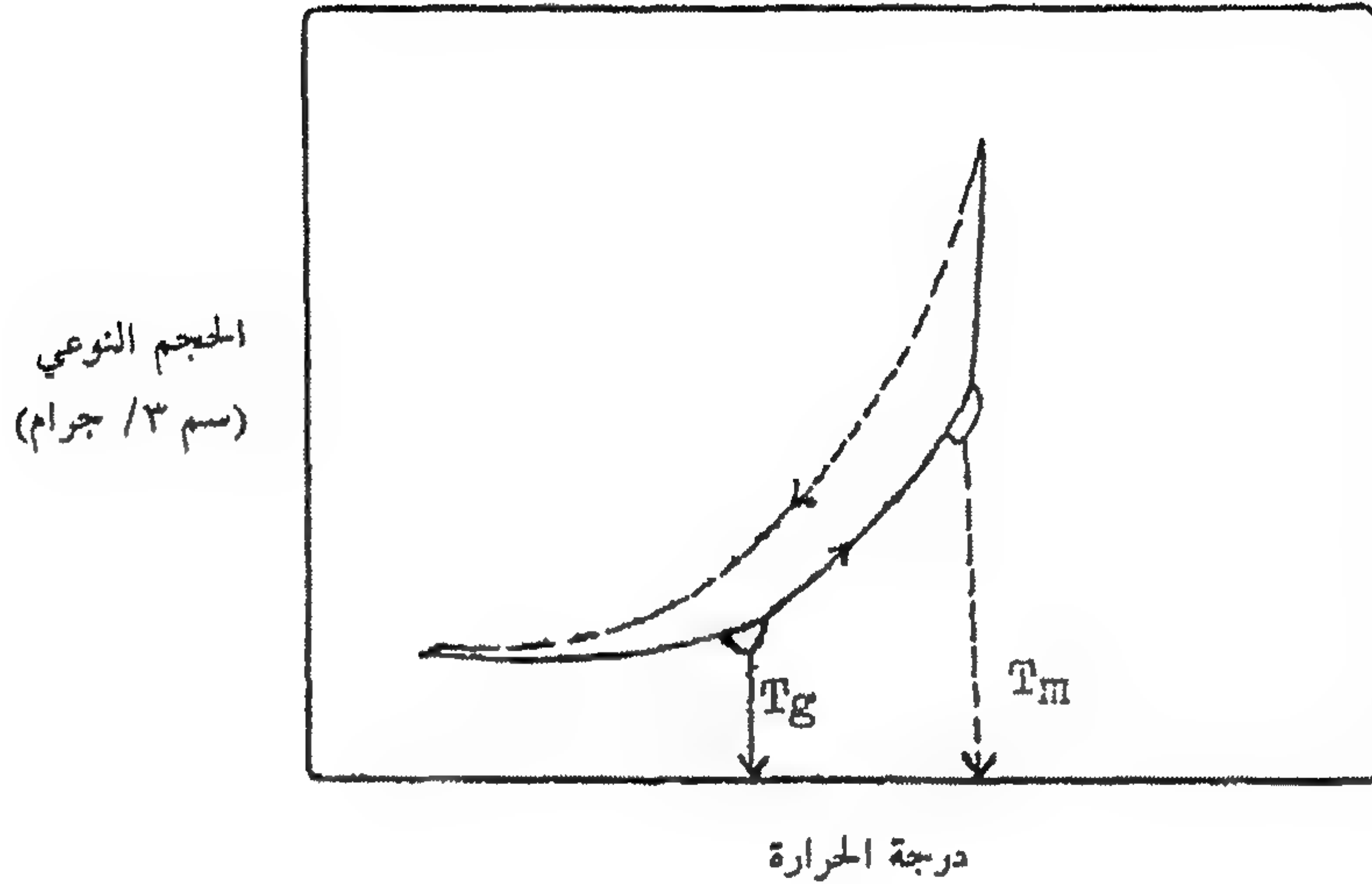
يكون البوليمر فى صورة سائل كثيف مرتفع اللزوجة. وبطريقة أخرى يمكن التعبير عن حالات الانتقال بالحرارة فى البوليمرات بأن للبوليمرات حالتى انتقال بالحرارة:

- 1 - حالة انتقال من الدرجة الثانية وهى تعبر عن حالة انتقال حرارى للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجى (T_g).
- 2 - حالة انتقال من الدرجة الأولى، وهى تعبر عن حالة انتقال حرارى للمناطق المتبلورة فى البوليمر ودرجة الحرارة التى يتم فيها أو عندها الانتقال هى درجة حرارة الانصهار ورمزة (T_m).

الاختلاف بين حالة الانصهار فى البوليمرات وحالة الانصهار فى المركبات العادية:

- 1 - أنصهار البوليمرات لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئى الصغير، ولكن تتم عملية الانصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.
- 2 - مسار الزيادة فى الحجم النوعى للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، يختلف عن مسار النقص فى الحجم النوعى بخفض درجة

الحرارة (التبريد) والانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة، وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين hysteresis كما هو موضح بالشكل التالي.

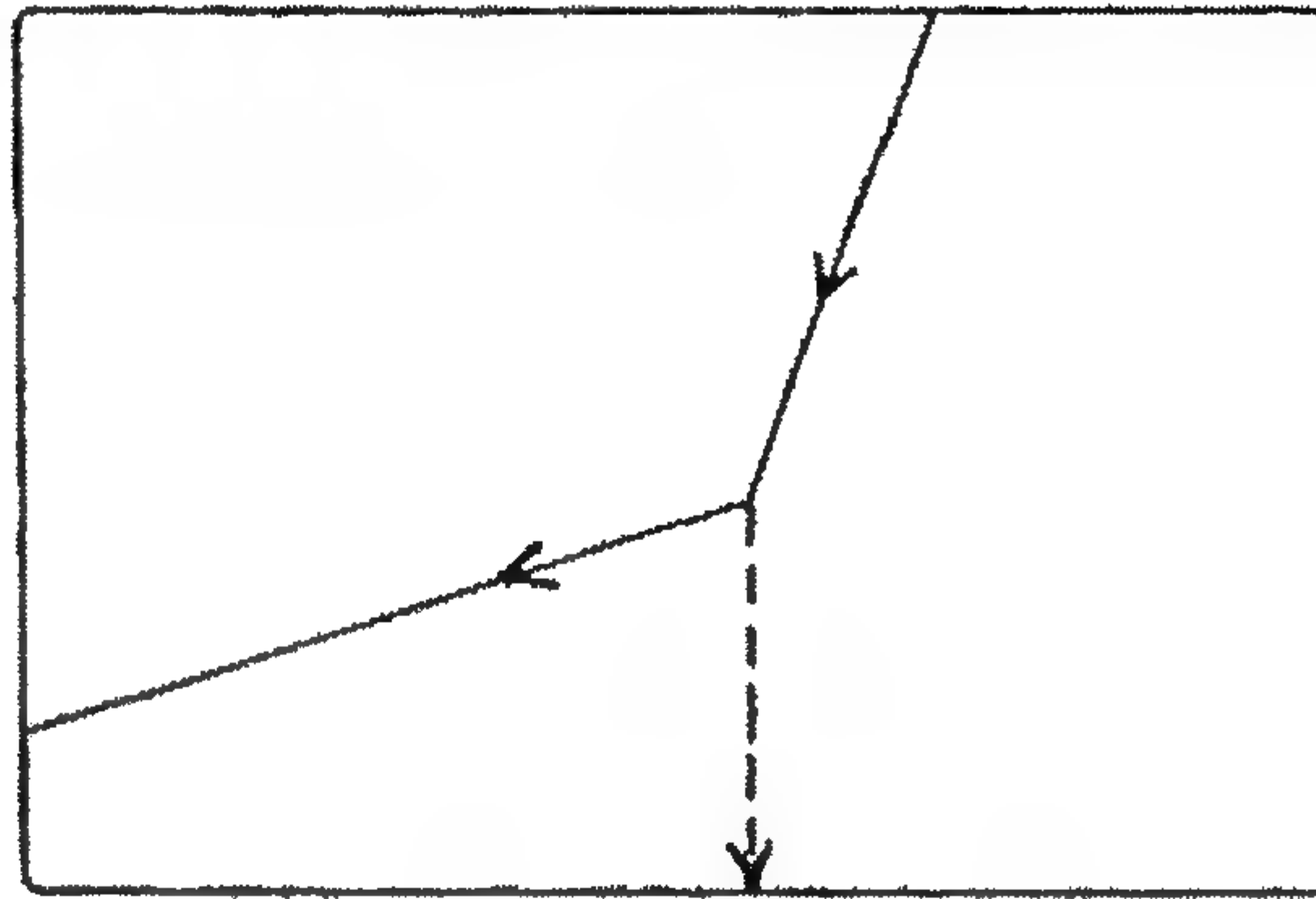


شكل رقم (63) درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار في البوليمرات.

درجة حرارة الانتقال الزجاجي؛

تعرف درجة حرارة الانتقال الحراري بأنها درجة الحرارة التي ينتقل عندها البوليمر بالتبريد من مادة ذات قوام جلدي إلى مادة زجاجية قاسية، وهي حالة تميز البوليمرات عن المركبات العادية منخفضة الوزن الجزيئي، ويرجع ذلك لأحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة. ويتم عند هذه الدرجة تحول فجائي في معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة أو الحجم النوعي، ولذلك فهي تمثل نقطة التغيير المفاجيء في حجم النوعي أو الكثافة مع التغيير في درجة الحرارة.

الحجم النوعي
(سم³ / جرام)



درجة الحرارة

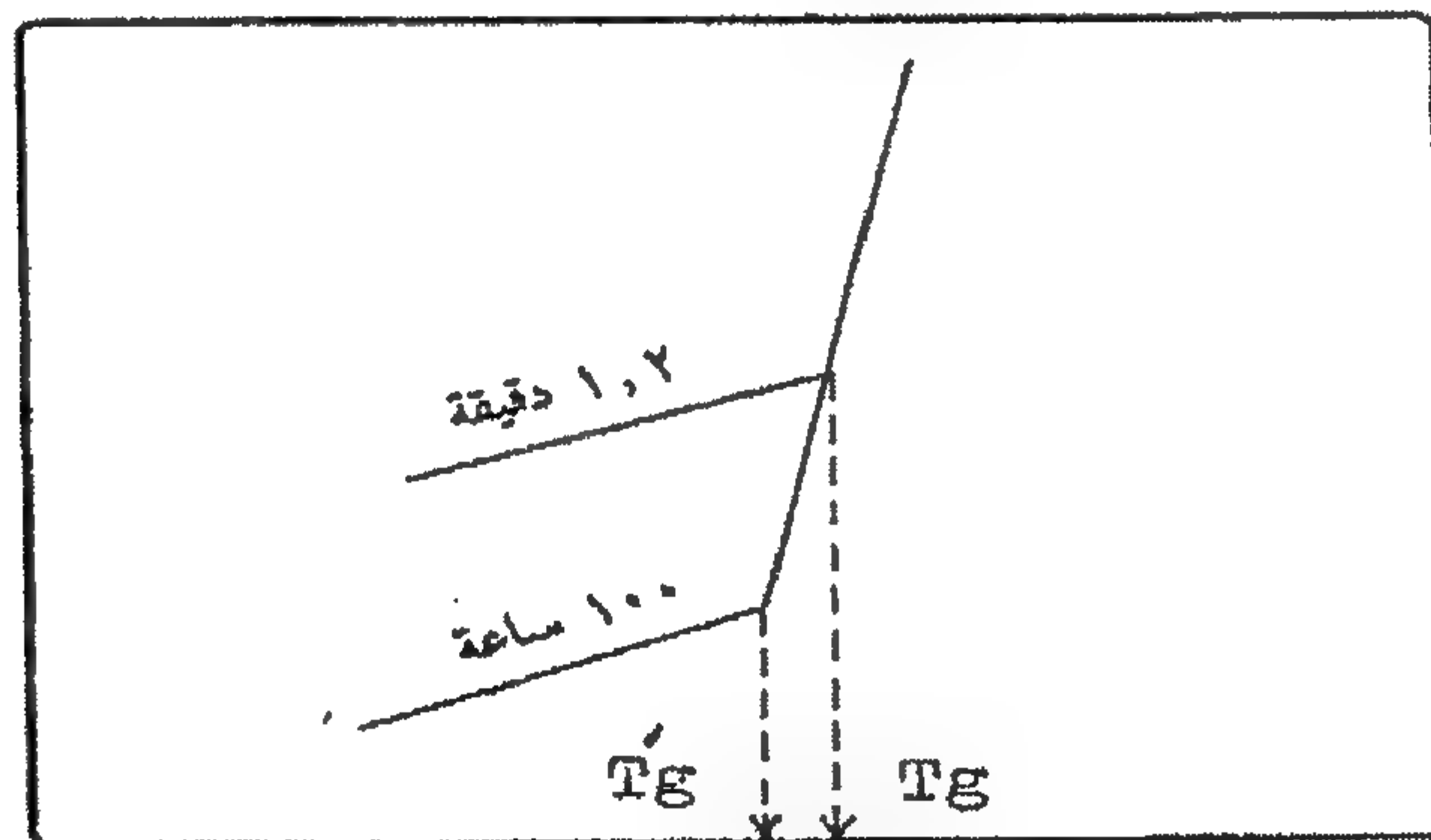
شكل رقم (64) تحديد درجة الانتقال الزجاجي.

وتستخدم طريقة قياس التغيير في الحجم النوعي مع خفض درجة الحرارة لتحديد درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات المختلفة.

معدل التبريد واختلاف درجة حرارة الانتقال الزجاجي:

عند تعيين درجة حرارة الانتقال الزجاجي فإن القيمة المقاسة تختلف بالنسبة لمعدل عملية التبريد. فإذا تم تعيين درجة حرارة الانتقال الزجاجي بالتبريد التدريجي البطيء كانت درجة الانتقال الزجاجي المقاسة تقع عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانتقال الزجاجي التي يتم تعيينها بمعدل تبريد أسرع كما هو ملاحظ من الشكل:

الحجم النوعي
(سم³ / جرام)



درجة الحرارة

شكل رقم (65) علاقة قيمة درجة حرارة الانتقال الحراري بمعدل التبريد.

بنية البوليمرات: تعتمد البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية على نوع الروابط التى تربط الذرات فى السلسلة البوليمرية. ولعل وجود الأيزوميرات الفراغية أى وجود التراكيب السيس cis والترانس Trans فى السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك. وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية مختلفة بسبب الدوران حول الرابطة الأحادية وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو مصهور. إن إمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية، كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى. وماتقسية المطاط لغرض زيادة صلادته وتقليل مرونته إلا مثلاً لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية. وتعتمد الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية اعتماداً كلياً على درجة الحرارة، فلو تصورنا مثلاً مصهور لبوليمر معين سوف نجد أن السلاسل البوليمرية فى المصهور تكون حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المصهور فى هيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل ويستفاد من هذه الخاصية فى تصنيع البوليمرات، وذلك بتحويلها إلى مصهور بتأثير التسخين المنتظم، ثم ضغط المصهور فى قوالب معينة، وعند تبريد مصهور البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب، وتسمى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة. وعند خفض درجة حرارة المصهور تتقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة البوليمرية للسلاسل، كحركة بعض المجموعات المعوضة، وحركة نهايات السلاسل البوليمرية، ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة فى صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فيتحول البوليمر من مصهور لزج إلى مصهور صلب قوى وتسمى درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجى. وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجى T_g فتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجموعات المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلبة هشة. أما عندما يكون البوليمر فوق درجة أنتقاله الزجاجى فيمتاز بالمرونة. ويمكن ملاحظة هذه التغيرات مع المطاط مثلاً، فلو أخذنا المطاط البوتيل الذى تبلغ درجة أنتقاله الزجاجية حوالى -50°C فى درجة حرارة الغرفة 25°C يكون مرناً مطاطياً لأن هذه الدرجة

الحرارية فوق درجة أنتقال الزجاجية ولكن عند تبريدة بواسطة النيتروجين المسال إلى -100°C يتحول المطاط على مادة هشة Brittle سهل التكسير ويفقد صفات المطاطية كلياً. وبالإضافة إلى الحالة الزجاجية التي تمر بها البوليمرات فإن بعض البوليمرات تعاني تبلوراً عند تبريد مصهور البوليمر وخاصة عندما يكون التبريد بطيئاً، إلا أن ظاهرة التبلور في البوليمرات تقتصر فقط على بعض أصناف البوليمرات، إذ هنالك متطلبات معينة لحدوث التبلور مثل الانتظام الفراغي للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية وطبيعة المجموعات المعوضة الموجودة على سلسلة البوليمر. إن التبلور في البوليمرات يكون على هيئة مناطق متبلورة موزعة بين المناطق غير المتبلورة ولا يأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.

تفسير ظاهرة الانتقال الزجاجي في البوليمرات؛

التفسير طبقاً للمعالجة المتعلقة بالطاقة: طبقاً لهذه المعالجة فإن الانتقال إلى الحالة الزجاجية نتيجة التبريد تتم لأن التبريد يقلل من سرعة حركة روابط سلسلة البوليمر الدورانية شيئاً فشيئاً، حتى تصل إلى الدرجة التي تتجمد فيها هذه الحركة نهائياً، وهذا يكون عند درجة الانتقال الزجاجي. ومما يؤيد هذا التفسير هو تأثير قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي باختلاف معدل التبريد.

الظواهر التركيبية التي تؤثر على قيمة درجة حرارة الانتقال الحراري؛

- 1 - قوة الروابط البينية بين جزيئات البوليمرات.
- 2 - وجود مجموعة مشتقة جانبية على طول سلسلة البوليمر.
- 3 - التماثل على جانبي سلسلة البوليمر.

أولاً: قوة الروابط البينية بين جزيئات البوليمرات؛

وجد أنه كلما زادت درجة الترابط بين سلاسل البوليمر كلما كانت قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجي وقيمة درجة الانصهار مرتفعة. أما خاصية كثافة الترابط فيرمز لها بالرمز دلتا (δ) ويمكن تعريفها بأنها كمية الطاقة التي تحتاجها أي مادة لتكسيروها كلية إلى

جزيئات منفصلة تماماً. ويوضح الجدول التالى بعض قيم (δ) لبعض البوليمرات مع قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجى (T_g). ودرجة الانصهار (T_m).

جدول رقم (29)

نوع البوليمر	(δ) سعر حرارى/سم	T_g م°	T_m م°
بولى بروبيلين	8	10 -	165
بولى فينيل كلوريد	9.5	82	190
بولى اكريلونيتريل	15.4	120	317

ثانياً: وجود مجموعة مشتقة كبيرة الحجم على سلسلة البوليمر:

وجد أن وجود مجموعة مشتقة جانبية كبيرة الحجم يتسبب فى زيادة صلابة البوليمرات، وبالتالي تزيد من قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجى.

ثالثاً: التماثل على جانبى سلسلة البوليمر:

وجد أن مجموعة مشتقة ثانية على سلسلة البوليمر غير مماثلة للمجموعة المشتقة الأولى يؤدى إلى زيادة المناطق غير المتبلورة فى البوليمر، وبالتالي يزيد من قيمة درجة حرارة الانتقال الزجاجى T_g ، إلا أن وجود مجموعة مشتقة ثانية مشابهة للأولى يخفض من T_g وبالتالي يزيد من تبلورها.

الظواهر التركيبية التى تؤثر على قيمة درجة الانصهار (T_m):

أولاً: مرونة سلسلة البوليمر بزيادة مجموعة الميثيلين:

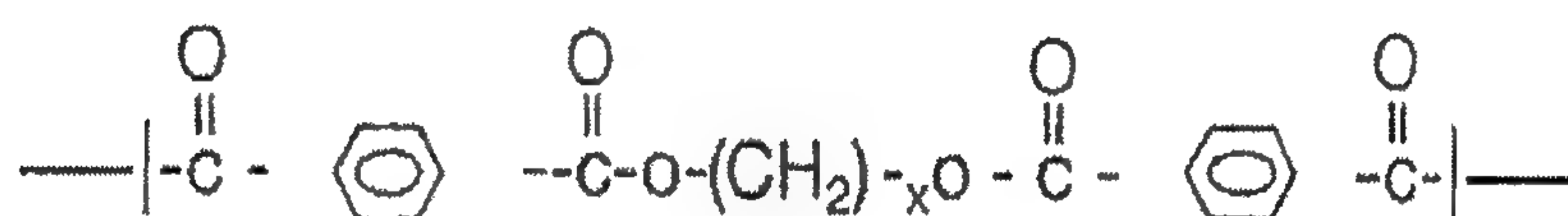
يتسبب زيادة عدد مجموعة الميثيلين (CH_2) فى زيادة مرونة سلسلة البوليمر، وبالتالي يخفض من درجة الانصهار، كما هو موضح بالجدول التالى:

جدول رقم (30) تأثير زيادة مجموعة الميثيلين فى البوليمر على درجة الانصهار (T_m)

اسم البوليمر	(T_m) م°	عدد مجموعات الميثيلين فى الجزيء
نايلون 66	265	$-(\text{CH}_2)_4-$
نايلون 610	228	$-(\text{CH}_2)_8-$
نايلون 620	189	$-(\text{CH}_2)_{18}-$

ثانياً: تأثير العدد الزوجى لمجموعات الميثيلين بالمقارنة بالعدد الفردى لها:

وجد أن وجود عدد زوجى من مجموعات الميثيلين فى جزيء البوليمر يعطى بوليمر لة درجة أنصهار أعلى من درجة انصهار البوليمر الذى يحتوى على عدد فردى من مجموعات الميثيلين فى وحدة التركيبية، ويتضح هذا فى مجموعة من بوليمرات البولى استر باستخدام مونومير (دايول) به مجموعات الميثيلين $-(CH_2)_x-$ كالتى:



جدول رقم (31)

X	T_m (°C)
2	240
3	190
4	215
5	150
6	170

ثالثاً: تأثير زيادة عدد حلقات البنزين:

لوحظ أن البولى استر الذى يحتوى على حلقة بنزين يوجد به زيادة فى طول الجزيء، مع زيادة عدد حلقات البنزين (فى جزيء المونومير) مما يتسبب فى زيادة قساوة جزيء البوليمر، وبالتالي يزيد من درجة الأنصهار، كما فى المثال التالى:

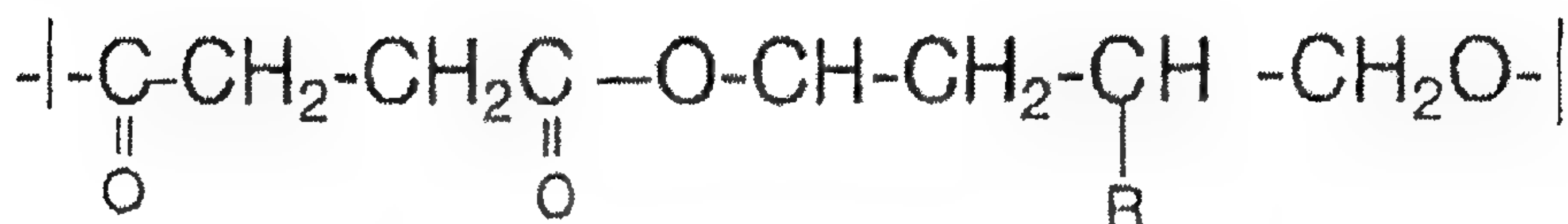


جدول (32)

X	T_m (°C)
1	265
2	355



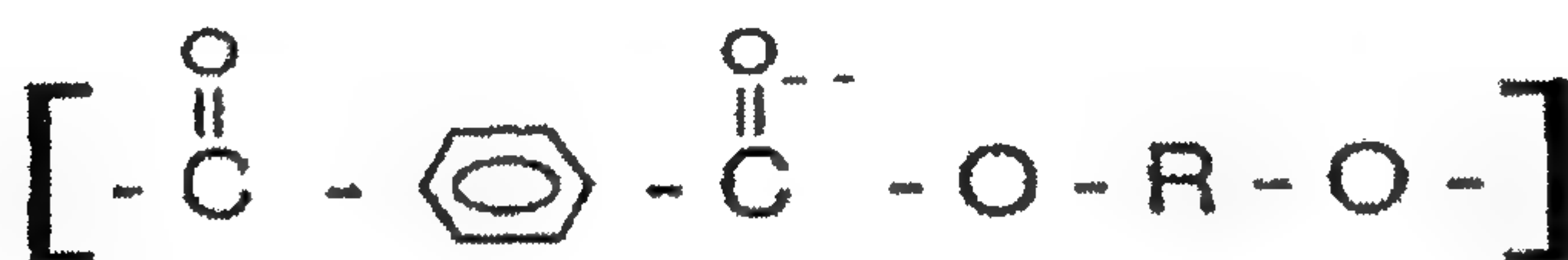
رابعاً: تأثير وجود مجموعة مشتقة كبيرة الحجم على طول سلسلة البوليمر؛
وجد أن وجود هذه المجموعات المشتقة تخفض من درجة الانصهار (T_m) للبوليمر
(وذلك عكس درجة T_g كما يتضح ذلك من المثال التالي:



جدول رقم (33)

T_m م ⁵	X
108	H-
86	CH ₃ -
40	C ₂ H ₅ -

خامساً: تأثير تماثل وتناسق توزيع المجموعات المشتقة على سلسلة البوليمر؛
وجد أن درجة الانصهار تقل إذا كان التوزيع غير متماثل وذلك بعكس درجة T_g
مثال (1) في حالة البولي أستر:

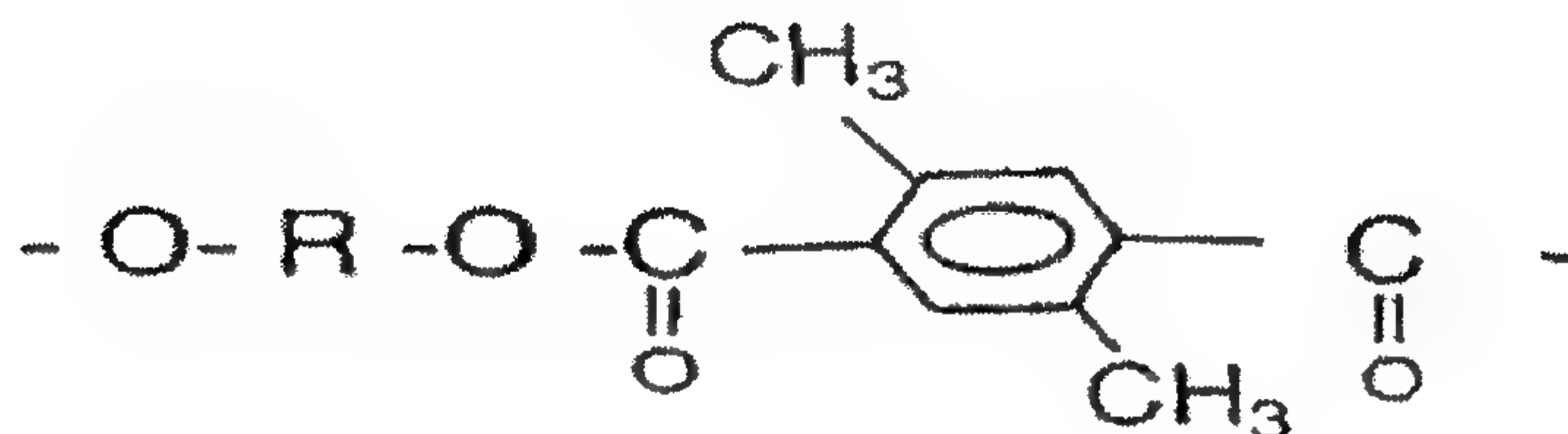


جدول رقم (34)

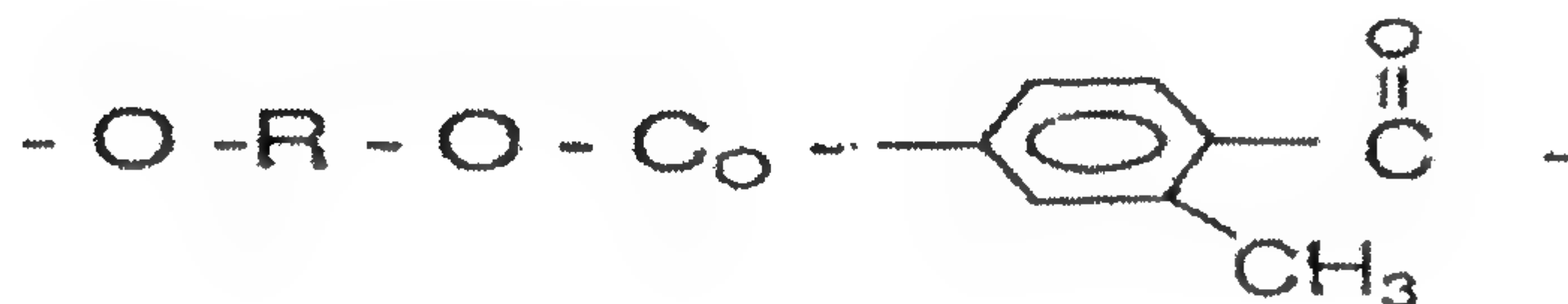
T_m م ⁵	R
265	-CH ₂ -CH ₂ -
190	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
140	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$



مثال (2): في بوليمر البولي استر الذي يحمل على حلقة البنزين مجموعة ميثيل متماثلتين نجد أن درجة الانصهار = 130 م°.



وذلك بالمقارنة ببوليمر البولي استر الذي يحمل على حلقة بنزين ومجموعة ميثيل واحدة أن درجة الانصهار = 70 م°.





الفصل الرابع عشر

خواص البوليمرات وتحليلها

القوى الجزيئية فى البوليمرات؛

يوجد نوعان من الارتباطات أو القوى فى البوليمرات، النوع الأول هى الارتباطات أو الروابط الأولية، وهى المسئولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها. وتمثل الروابط التساهمية الغالبة المطلقة فى معظم البوليمرات، وهذه الروابط هى التى تربط الوحدات التركيبية مع بعضها. أما النوع الآخر من القوى الجزيئية فهى القوى الثانوية، وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية، أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. ولهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وهناك نوع آخر من الروابط ناتجة عن التشابك الفيزيائى للسلاسل البوليمرية الطويلة. ولقد وجد فى بعض البوليمرات غير العضوية والشبة عضوية نوع من الروابط التنسيقية التى تنتج عادة عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالرابطة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى. أما الروابط الأيونية فهى غير مألوفة عادة فى البوليمرات عدا فى حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات، أى تشابك سلاسلها مع بعضها وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية بغرض تكوين بوليمرات متشابكة. وقد أدخل هذا الصنف من الارتباطات فى صنف من المواد يسمى الأيونوميرات وهى تمتاز بصفات ممتازة مثل القوة والمرونة وقابليتها للتلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون. وتستعمل مثل هذه المواد فى تغليف الأغذية ولواصق طبية وفى صناعة الأحذية. وتوجد أنواع مختلفة من القوى الثانوية بين جزيئات البوليمرات وتعرف فى بعض الأحيان بقوى فاندرو- كما تسمى أحياناً بالقوى بين الجزيئات ومن أهم أنواعها مايلى:

أ- قوى الاستقطاب: هذه القوى ناتجة عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجموعات مستقطبة فى سلسلة البوليمر، ويكون لمثل هذه الجزيئات أو المجموعات عزم

قطبي، أى يكون لها قطبان مختلفا الشحنة الكهربائية، ويؤدى ذلك إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة. ويعتمد هذا النوع من القوى على درجة الحرارة.

ب- قوى الحث: يعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجموعات مستقطبة فى سلسلة البوليمر، إذ تؤثر هذه المجموعات على مايحيط بها من الجزيئات أو المجموعات غير المستقطبة، فتؤدى إلى حدوث استقطاب جزئى فى هذه الجزيئات أو المجموعات. والجدير بالذكر أن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة.

قوى الانتشار: يرجع مصدر هذه القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات، أو المجموعات الموجودة فى الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر. ويرجع سبب هذا التغيير فى العزم القطبي إلى الوضعيات الألكترونية حول نواة كل ذرة، لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الألكترونية للذرات المجاورة، والذي يؤثر على حدوث قوى تجاذب تسمى بقوى التجاذب الانتشارية. وهذا النوع من القوى موجود فى معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفى فى حالة وجود مجموعات أو جزيئات مستقطبة قوية. وهذه القوى الانتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

الروابط الهيدروجينية: توجد هذه الروابط بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين، وذرة تحتوى على مزدوج الكترونى ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. وقد تنشأ الرابطة الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين فى نفس الجزيئة وتسمى فى هذه الحالة بالروابط الهيدروجينية ضمن الجزيئة intramolecular Hydrogen bonding. أو تكون الروابط الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين موجودتين على جزيئين مختلفين، وتسمى بالروابط الهيدروجينية بين الجزيئات. ومن أهم المجموعات القادرة على تكوين الروابط الهيدروجينية مجموعة الكربوكسيل-COOH- ومجموعة الأميدات-CONH₂ والأمينات-NH₂ والهيدروكسيل-OH وغيرها. وتؤثر هذه المجموعات المستقطبة المكونة للروابط الهيدروجينية تأثيراً كبيراً على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمر: للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الانصهار ودرجة الانتقال الزجاجى واللزوجة

والذوبان والثبات الحرارى والتبلور وغيرها. ويعبر عادة عن مقدار القوى الجزيئية فى البوليمرات بدلالة طاقة التماسك Cohesive energy والتي تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لأبعاد جزيئة من المادة فى حالتها السائلة أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة. وتكون هذه الطاقة مقاسة عادة بوحدة الحجم، وتسمى فى هذه الحالة بطاقة التماسك النوعية. وتكون هذه الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامي بالنسبة للمواد الصلبة. وتختلف طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات نسبياً عما للمركبات البسيطة، لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية، لذلك تكون طاقة التماسك للجزيئة الواحدة كبيرة جداً حتى أكبر من طاقة الروابط الأساسية الموجودة فى سلسلة البوليمر. وبالتالي تبدأ جزيئة البوليمر بالتفكك قبل أن تتطاير وتنفصل عن الجزيئات الأخرى. وطاقة التماسك لها تأثير كبير على درجة أنصهار البوليمر ودرجة أنتقال الزجاجى. ويبين الجدول رقم (35) مدى اعتماد بعض الخواص الفيزيائية للبوليمر على كثافة طاقة التماسك. ويمكن حساب كثافة طاقة التماسك للبوليمرات من حاصل جمع كثافة طاقة التماسك للمجموعات المكونة لسلاسل البوليمر، كما يمكن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القادر على انتفاخ البوليمر. ويعبر عادة عن كثافة طاقة التماسك بدلالة وسيط الأذابة solubility parameter حسب العلاقة التالية:

$$1/2(\text{كثافة طاقة التماسك}) = 8$$

جدول (35)

تأثير كثافة طاقة التماسك على بعض الخواص الفيزيائية لبعض البوليمرات الهامة صناعياً.

البوليمر	وسيط الاذابة	درجة الانتقال الزجاجى Tg	درجة الأنصهار البلورية Tm
بولى إيثيلين	7.9	125 -	141
بولى بروبيلين	8	20 -	165
بولى كلوريد الفينيل	9.5	87	190
بولى ايزوبوتيلين	7.8	50 -	10

البوليمر	وسيط الإذابة	درجة الانتقال الزجاجي Tg	درجة الانصهار البلورية Tm
بولي إيزوبرين (سيس)	8.1	72 –	28
بولي ستيرين	8.6	100	239
بولي ميثيل ميثا أكريلات	9.1	105	—
بولي تير فيثاللات الايثيلين	10.7	69	267
نايلون – 66	13.6	50	265
بولي أكريلونيتريل	15.4	120	317

ويلاحظ من الجدول أن للبوليمرات المطاطية كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً، أى أن القوى الجزيئية فى هذه البوليمرات ضعيفة نسبياً أو أن للجزيئة حرية أكثر فى الحركة الموضعية. أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً، أى تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة. ويلاحظ فى البوليمرات الثلاث الأخيرة أن طاقة تماسكها عالية جداً وذلك بسبب وجود مجموعات مستقطبة فى هذه البوليمرات، وبالتالي تمتاز هذه البوليمرات بالقوة والمتانة وهى بذلك تعتبر ملائمة لصناعة الألياف الصناعية التى تحتاج مثل هذه الخصائص.

الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات؛

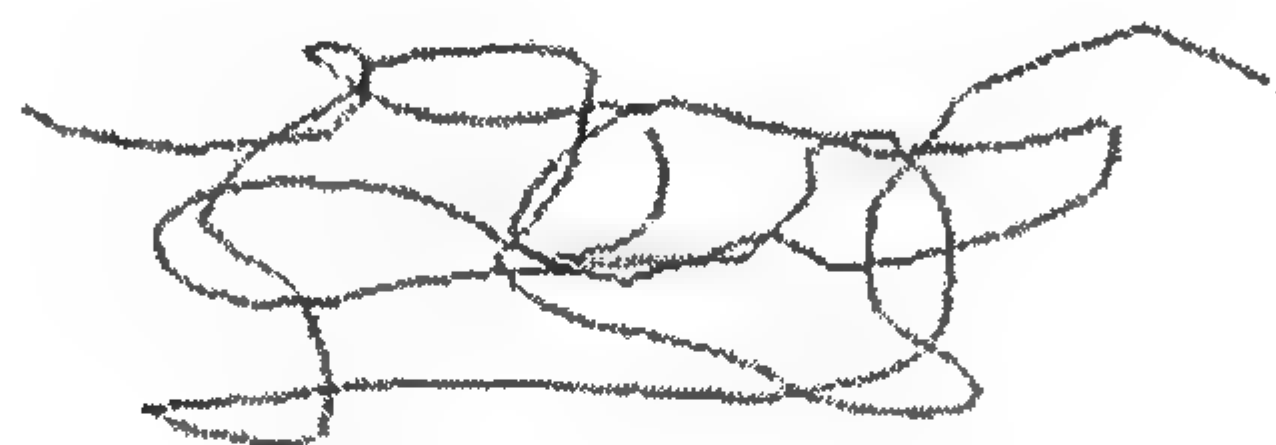
إن نظرية اللدونة التى طرحها هوك ونظرية المرونة التى قال بها كولومب غير متلائمتين تماماً من كل الوجوه لدراسة السلوك الميكانيكى. وهناك العديد من التوضيحات والأمثلة التى تعبر عن ذلك ومنها: إن بعض المفاهيم التى يمكن أن توصف بها المواد التقليدية كالمعادن مثل المطاوعة والهشاشة ليس لها أى مدلول فى المواد البلاستيكية الحرارية إذ يمكن تكييف بعض أنواع السليكون كما يكيف العجين، ولا مرونة فية تماماً عندما يشد شداً بطيئاً، ولكنه ينقطع عند شدة بسرعة. وإن لوحاً من كلوريد البولى فينيل يمكن فتلة حول

نفسه من دون أن ينهار ، ولكنه ينكسر بالصدمة . وإذا عرضت مادة بلاستيكية لقوة ثابتة فإن تشوهها (انفعالها) يزداد مع الزمن ولا يخضع للحمل فقط بل للزمن كذلك . لقد أهتمت الريولوجيا (علم الدفع أو الأنسياب) التي تأسست عام 1929م باللزوجة المرنة واللزوجة اللدنة وأجريت دراسات ميكروولوجية عديدة لربط الظواهر الميكانيكية الملاحظة عملياً بالتركيب الجزيئي للمادة (كيميائياً) . ففي المجال الخطي تكون حالة المادة محددة بمعادلة تفاضلية وسلوك المادة . ويمكن التعبير عنها بالنماذج الريولوجية العادية التي يمكن أن تكون عناصر كهربائية (مقاومات ، مولدات ، ساحة مغناطيسية ، وغيرها) وهي الأكثر شيوعاً وأستعمالاً ، حيث تربط على التسلسل أو التفرع أو الاثنين معاً حسب سلوك المادة . وللبوليمرات خواص تطبيقية وهي كما يلي : قوة الشد - قابلية النفاذية - مقاومة التصادم - المرونة - القابلية للأستطالة - الشفافية - مقاومة الظروف البيئية - مقاومة الحرارة - الثبات الحراري - القدرة على البقاء ، وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية الهامة . إن التركيب الفيزيائي للبوليمرات مسئول عن الكثير من الخواص التطبيقية للبوليمرات مثل شفافيتها وقوتها ومرونتها والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التي تتطلبها الأستخدامات العملية لهذه البوليمرات . وللتركيب الفيزيائي للبوليمرات تأثير على الخواص الأخرى للبوليمرات مثل قابليتها للذوبان وأمتصاصها للصبغات ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة مثل التشقق الذي يحدث للبوليمرات عند تعرضها لأجهاد معين ، أو تعرضها لفعل بعض المذيبات العضوية . وللتركيب الفيزيائي تأثير كبير على الخصائص الحرارية للبوليمر . إن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر الفيزيائية والتركيب الفيزيائي للبوليمرات وعلاقتها بهذه الأستخدامات ويعتبر ذلك ضرورة لا بد منها من الناحية العملية والنظرية . فمن معرفة وفهم الخواص الفيزيائية للبوليمرات يمكن إدخال الكثير من التحسينات على البوليمرات بطرق كيميائية أو تكنولوجية ، على سبيل المثال ، يمكن زيادة مقاومتها الحرارية ورفع درجة انصهارها أو درجة انتقالها الزجاجية . وبالمقابل يمكن التخلص من الكثير من العيوب الموجودة في البوليمرات بعد فهم ودراية التركيب الفيزيائي لها .

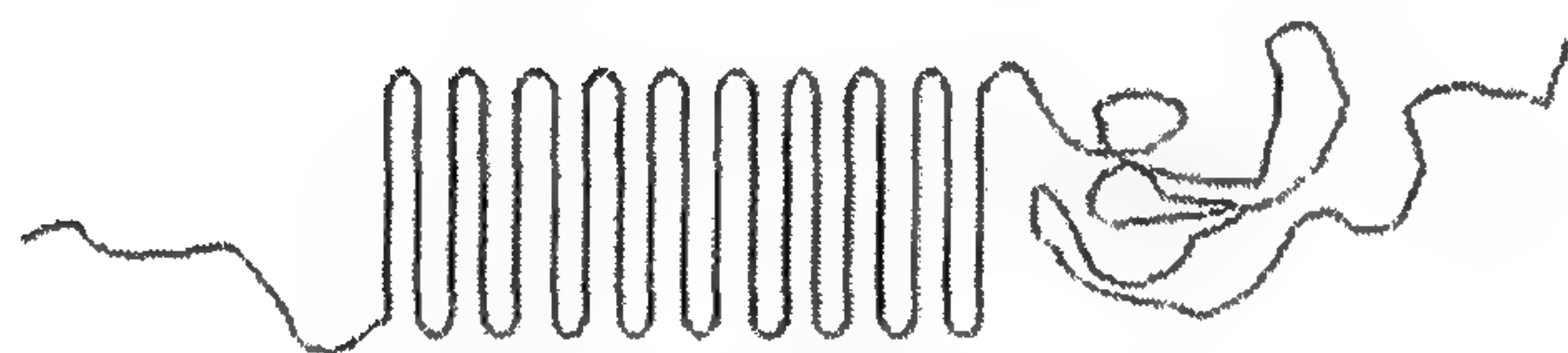
الخواص الفيزيائية للبولىميرات:

يمكن تصنيف البولىميرات طبقاً للحالة الفيزيائية إلى:

- 1 - بولىميرات متبلورة. 2 - بولىميرات غير متبلورة. 3 - بولىميرات شبة متبلورة.
- أما البولىميرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل جزيئات البولىمر منتشرة بشكل غير منتظم، وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى بالسوائل المتجمدة كما هو الحال فى الزجاج العادى، وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائى للمادة الصلبة الحقيقية هى التى تكون متبلورة، والبولىميرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج وذات مرونة أكثر نسبياً من البولىميرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة.



Amorphous

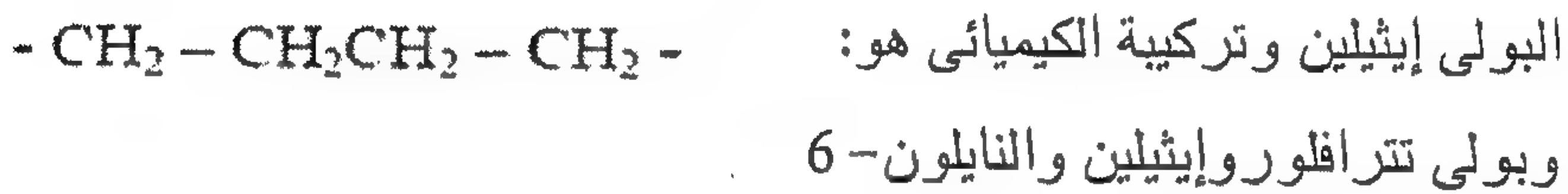


Semi-Crystalline

شكل (66) بعض أشكال التبلور فى البولىميرات.

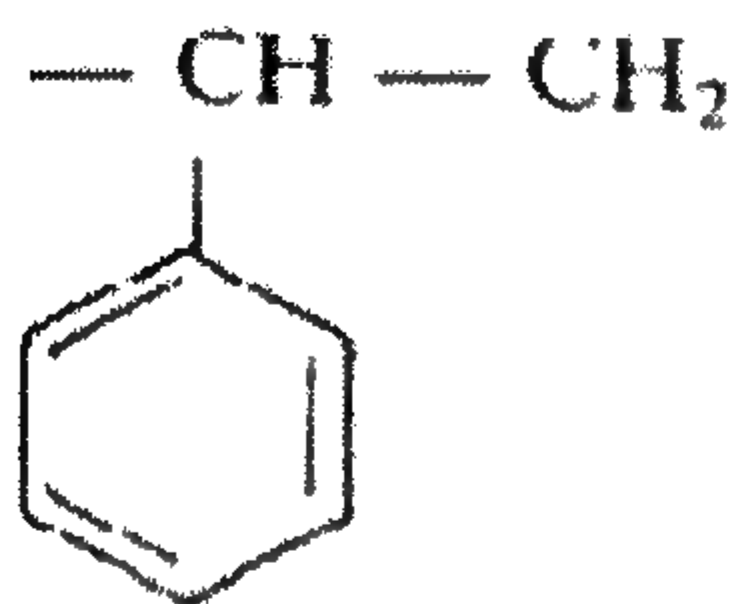
التبلور والبولىميرات المتبلورة: إن مفهوم التبلور فى البولىميرات يختلف عن طبيعة التبلور بالنسبة للجزيئات الصغيرة، العضوية أو الغير عضوية، التى تترتب فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكونة تراكيب بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنتظمة، مثل التراكيب المنشورية أو الأبرية أو الهرمية وغيرها. غير أن ذلك لا يحدث فى البولىميرات فالمقصود بالتبلور فى البولىميرات هو إمكانية ترتيب أجزاء السلاسل فى بعض البولىميرات وتكوين تراكيب منتظمة تسمى بالمناطق البلورية. وعلى هذا الأساس لا يوجد بولىمر متبلور كلياً بنسبة 100 %. كما نعى بالبولىمر المتبلور ذلك البولىمر الذى يحتوى على نسب عالية

من التراكيب البلورية. ويطلق على النسبة المئوية للمناطق المتبلورة درجة التبلور. متطلبات التبلور في البوليمرات: حتى تتكون التراكيب البلورية في البوليمرات لابد أن تتوفر في بعض المواصفات المتعلقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر وتاريخه الحراري. ومن أهم هذه المتطلبات التي يجب توفرها لتكوين التراكيب البلورية ما يلي: أ- أن نظام التركيب الجزيئي: لكي يحدث في البوليمر درجة عالية من التبلور لابد أن يكون التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية منتظماً، حتى يكون بإمكان أجزاء من السلاسل البوليمرية الاقتراب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية بين السلاسل، والتي تحافظ بدورها على ثبات التركيب البلوري المنتظم، على سبيل المثال،

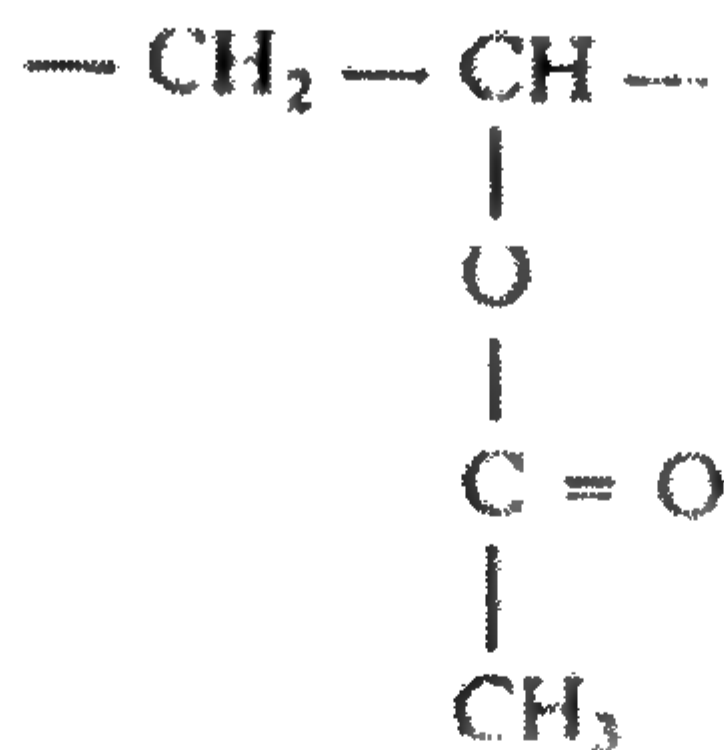


وغيرها من البوليمرات الخطية. ويلاحظ من تركيبها الكيميائي مدى الانتظام الموجود في هذه السلاسل والذي يجعلها تكون بوليمرات ذات درجة تبلور عالية نسبياً. إن وجود بعض التفرعات تعيق تكون التراكيب البلورية إذ أن البوليمرات المتفرعة تكون أقل قدرة على التبلور من البوليمرات وهناك علاقة بين درجة التفرع ودرجة التبلور. ومن الأمثلة المألوفة على هذا التأثير هو مانجدة في البولي إيثيلين العالي الكثافة (بوليمر غير متفرع) الذي يعتبر بوليمراً له درجة تبلور عالية، أما البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (بوليمر متفرع) فهو بوليمر يمتاز بدرجة تبلور أقل. إن وجود مجاميع معوضة على السلاسل البوليمرية الخطية تعوق أيضاً تبلور البوليمر، لأنها تعوق السلاسل البوليمرية من التقارب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية، فلو أخذنا مثلاً البوليمرات الثلاث التالية ذات التركيب المبين إزاء كل منها:

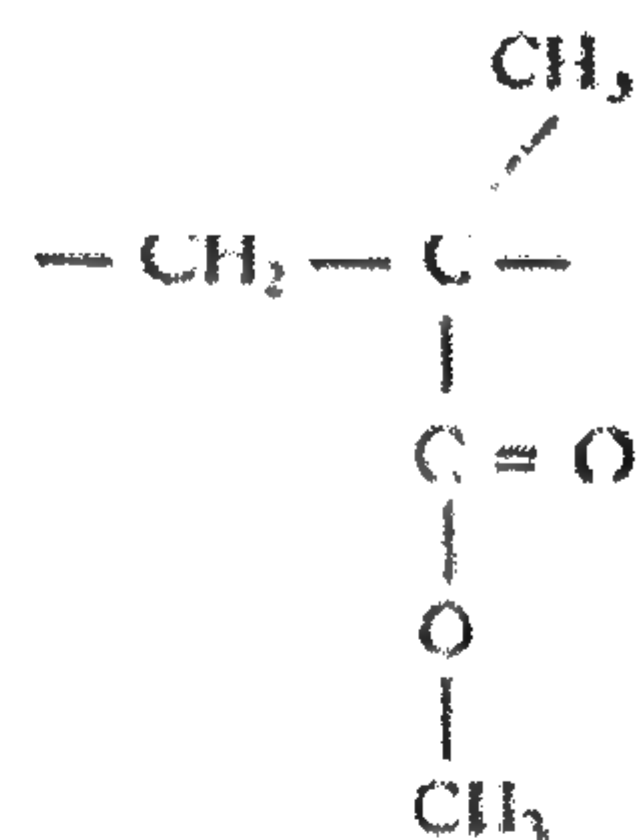
بولي ستايرين



بولي خلايا الفايثيل

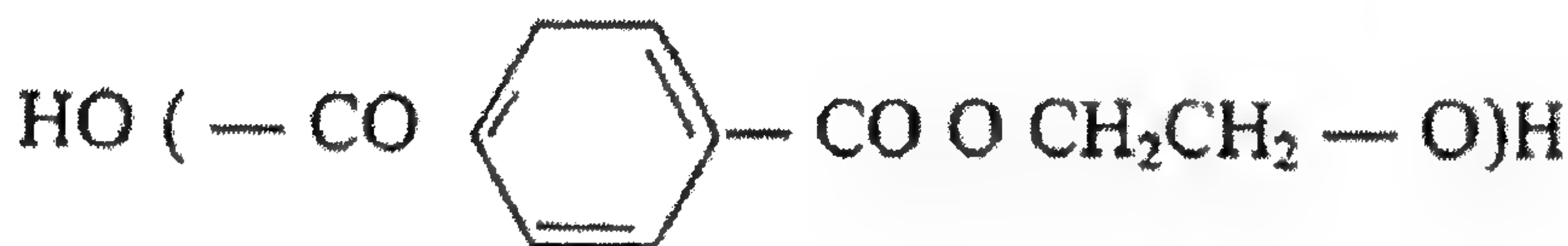


بولي ميثا اكريلات

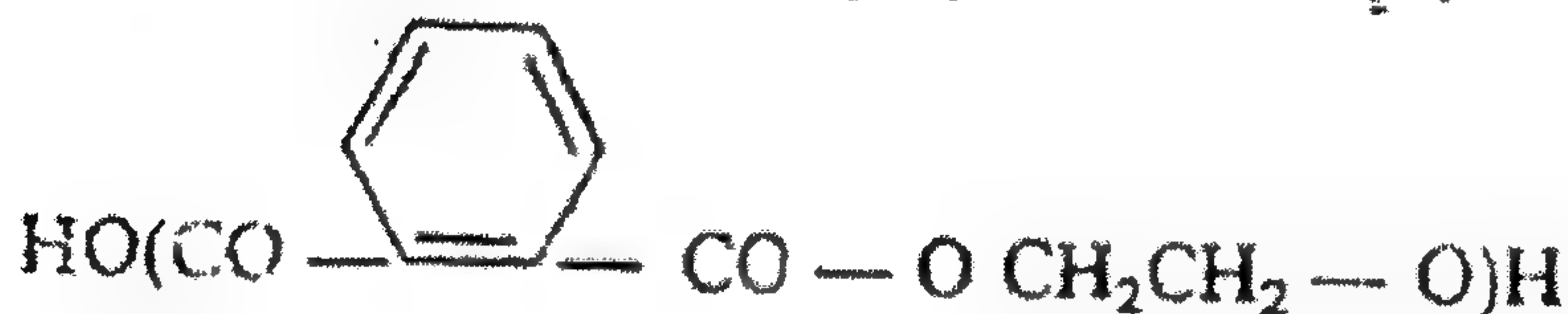


إن وجود المجموعات المعوضة تمنع هذه البوليمرات الثلاثة من التبلور لذلك فهي بوليمرات غير متبلورة (عشوائية) . amorphoys ولا انتظام السلاسل البوليمرية تأثير كبير على قابلية البوليمر للتبلور، على سبيل المثال

بولي (تيرفتالات الإثيلين)



بولي (تيرفتالات الإثيلين)



نجد أن للبوليمر الأول قابلية جيدة للتبلور بسبب تناظر ارتباط حلقة البنزين من الموقع باراً، وهذا ما يجعل البوليمر أعلاة مناسباً لإنتاج الألياف الصناعية. أما بالنسبة للبوليمر الثاني فهو غير قابل على التبلور بسبب ارتباط الحلقة من الموقع أورثو- الذي يعيق بدوره

اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها، وبالتالي تمنع التبلور، لذلك نجد أن هذا البوليمر غير مناسب لإنتاج الألياف الصناعية لعدم قابليته للتبلور. من العوامل الأخرى المؤثرة على انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية درجة الانتظام والتي تكون عالية في البوليمرات الأيزوتكتيكية لذلك تكون قابلية هذه البوليمرات للتبلور عالية نسبياً، غير أن البوليمرات الأتكتيكية atactic polymers

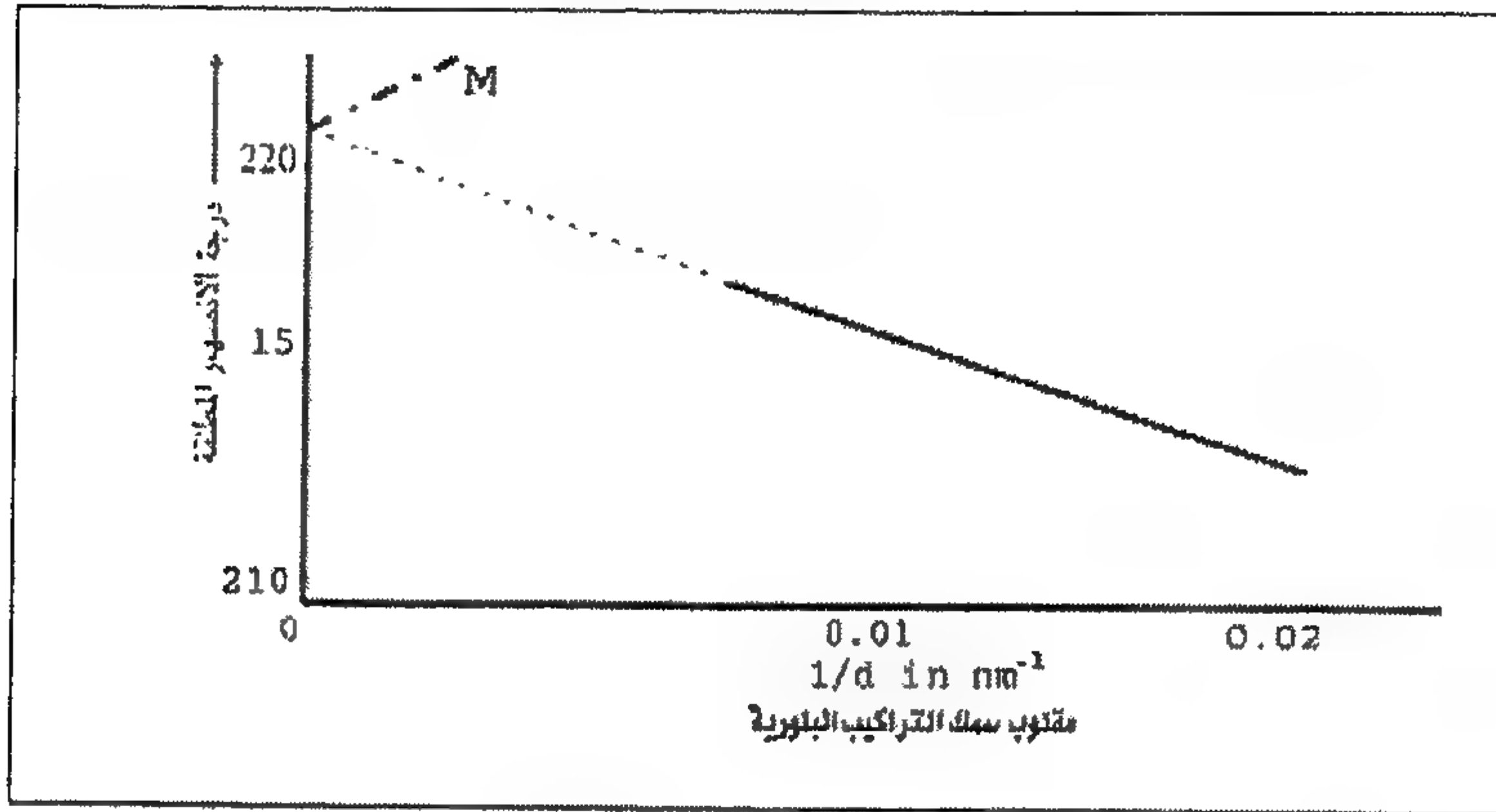
تكون غير متبلورة بسبب عدم انتظام المجموعات المعوضة على سلاسل البوليمر، وهذه بدورها تعوق اقتراب السلاسل من بعضها فتعوق التبلور، فلو أخذنا البولي ستيرين الأتكتيكي نجد أنه بوليمر غير متبلور amorphous. وتعتبر البلمرة المشتركة من العوامل الهامة المؤثرة على انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية. وهذه بدورها تؤثر تأثيراً كبيراً على درجة التبلور، وتعتمد درجة التبلور على نوع البلمرة المشتركة. فالكوبوليمرات العشوائية تكون غير متبلورة كلياً لعدم انتظام التركيب الجزيئي للوحدات التركيبية المختلفة، إلا إذا كانت المونوميرات المستخدمة في تحضير الكوبوليمرات متناسقة جداً في تركيبها الكيميائي. ويمكن أن تشترك في نفس شبكة البوليمر كما هو الحال عند البلمرة المشتركة للأيثيلين وتترافلوروايثيلين أو كوبوليمر كحول الفينيل والأيثيلين، ففي هذه الحالات يمكن أن يتكون كوبوليمر ذات درجة تبلور منخفضة. أما في حالة الكوبوليمرات القالبية Block copolymers فإن قابليتها للتبلور تعتمد على نوع المونوميرات المستخدمة في تحضيرها. وتعتمد درجة التبلور أيضاً على طول السلسلة البوليمرية في كل قالب من الكوبوليمر.

ب- القوى بين السلاسل البوليمرية: تعتمد درجة التبلور في البوليمرات على مقدار القوى الثانوية الموجودة بين السلاسل البوليمرية وقد سبق الإشارة لها.

ج- حرية الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية: تعتبر حرية حركة السلاسل أو مقاطع من السلاسل البوليمرية من العوامل الهامة المؤثرة على قابلية البوليمر للتبلور، فكلما ازدادت قدرة السلاسل على الحركة الموضعية كلما ازدادت قابليتها للتبلور، وبالتالي فالبوليمرات المكونة من وحدات تركيبية صغيرة متناظرة تكون

أكثر قدرة على التبلور، من البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية كبيرة وقليلة التناظر. على سبيل المثال، لو أخذنا البولي إيثيلين الذي يتكون من وحدات الأيثيلين الصغيرة المتناظرة، تكون للسلاسل البوليمرية حرية عالية للحركة، مما يؤدي إلى إصطفاف سلاسل البوليمر في تراكيب بلورية منتظمة، لذلك نجد أن البولي إيثيلين يتبلور حال تبريد مصهورة، بينما نجد أن بولي تيرفيثالات الأيثيلين يكون عند التبريد المفاجيء لمصهورة بوليمراً غير متبلور، ولا يحدث فيه تبلوراً عند درجة الحرارة الطبيعية وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتكون من وحدات تركيبية كبيرة نسبياً وأقل تناظراً من وحدات الأيثيلين لذلك تكون سلاسلها صلبة stiff وغير قادرة على الحركة، وبالتالي فإن تبلورها يحدث فقط عند درجات الحرارة المرتفعة نسبياً، لكي تكون السلاسل عند هذه الدرجات الحرارية المرتفعة قادرة على الحركة الموضعية بغرض تنظيم نفسها في تراكيب متبلورة.

التبلور ودرجة الأنصهار: التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يمتلك درجة عالية جداً من البلورة، ففي أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية وتتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة، أما باقى أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بشكل اعتباطى وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المتبلورة (غير المنتظمة) تسمى بدرجة التبلور. ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها: تشتت الأشعة السينية، أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية، والطرق المعتمدة على القياسات الحرارية. وتعتبر درجة الأنصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية الهامة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية حيث يحدث عند هذه الدرجة تغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغير الحجم النوعى والسعة الحرارية ولزوجة البوليمر، ويمكن بالتالى استخدام تغير هذه الخصائص كوسائل لقياس درجة أنصهار البوليمر المتبلور، والبوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة، وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها.



شكل (67) تأثير أبعاد التراكيب البلورية على درجة أنصهار البوليمرات المتبلورة (وهذه العلاقة خاصة ببولي كلوروتراي إيثيلين).

ومصطلح درجة الأنصهار البلورية T_m يمثل درجة الحرارة التي تختفي عندها آخر التراكيب البلورية. وتعتمد درجة الأنصهار البلورية على الكثير من العوامل منها مايتعلق بتركيب البوليمر، ومنها مايتعلق بطرق قياس درجة الأنصهار البلورية، مثل سرعة التسخين. فلغرض الحصول على درجة أنصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً، لأن درجة الأنصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين حيث أن معظم البوليمرات رديئة التوصيل للحرارة.

ويوجد مفهومان رئيسيان للتبلور في البوليمرات وهما:

المفهوم الأول (نظرية الأجواء الوهاجة): تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة، وتكون على شكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء.

المفهوم الثاني (نظرية السلاسل المطوية): وضع هذا المفهوم بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بوليمرات منفردة من المحاليل المخففة جداً، فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية، فقد تنطوي السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية، وتسمى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية.

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور: من أهم هذه العوامل مايلي:

طبيعة المجموعات المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية / حجم هذه المجموعات / مدى قطبيتها / درجة تفرع السلاسل البوليمرية / الانتظام الفراغى للسلاسل البوليمرية / سرعة تبريد مصهور البوليمر. فإذا كان التبريد مفاجئاً Quenching تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

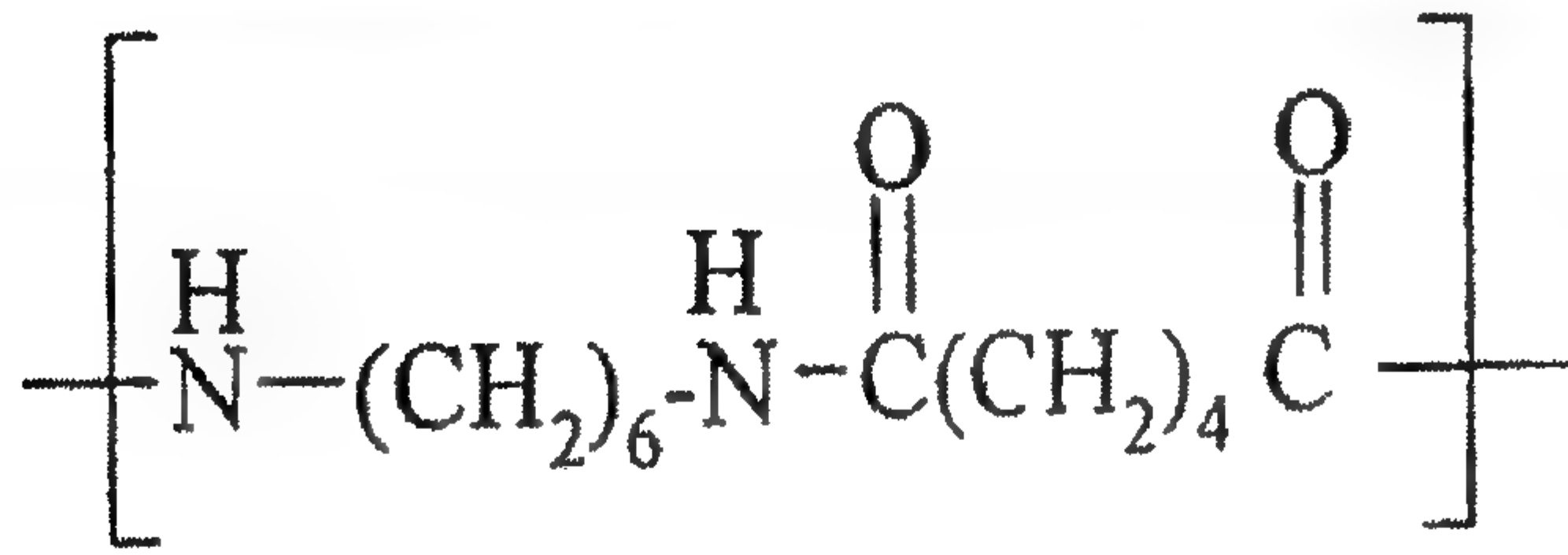
طرق زيادة درجة التبلور: من الممكن زيادة التبلور بعدة طرق منها: اختيار المذيب المناسب - ودرجة الحرارة المناسبة - وكيفية الترسيب من المحاليل الساخنة.

وتمتاز البوليمرات المتبلورة بمتانتها وأرتفاع درجات حرارة أنصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات، ولذا تستخدم بكثرة فى إنتاج الألياف الصناعية. ومن الصفات المميزة والهامة للبوليمرات المتبلورة درجة انصهارها البلورية ويرمز لها بالرمز (T_m) وهى درجة الحرارة التى تختفى عندها التراكيب البلورية. أما طرق قياس درجة الأنصهار البلورية (T_m) فى البوليمرات فهى:

استخدام المجهر المستقطب - بواسطة الأجهزة التى تعتمد على قياس التغير فى المحتوى الحرارى فى وحدة الكتلة enthalpy مثل الفحص التفاضلى الكالوريمترى والتحليل الحرارى التفاضلى. ولقد وجد أن درجة الأنصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور، فالبولى ستيرين العادى (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى مصهور لزج فى درجة الحرارة 100 م⁵ وهى قريبة من درجة T_g .

العوامل المؤثرة على درجة الأنصهار البلورية:

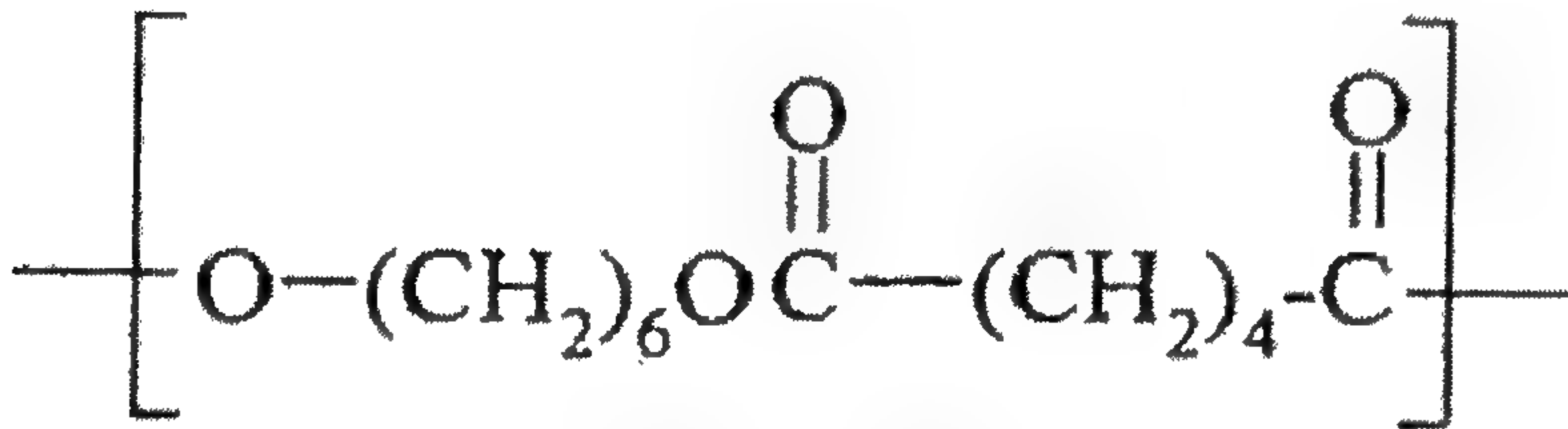
تعتمد درجة الأنصهار البلورية على عدة عوامل منها: الوزن الجزيئى للبوليمر - وجود التراكيب الأروماتية فى سلاسل البوليمر - القوى البينية الجزيئية مثل الروابط الهيدروجينية - درجة الانتظام الفراغى. ويقال بصورة عامة أن درجة الأنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن للنايلون 66 درجة انصهار 265 م⁵.



$$265 = T_m$$

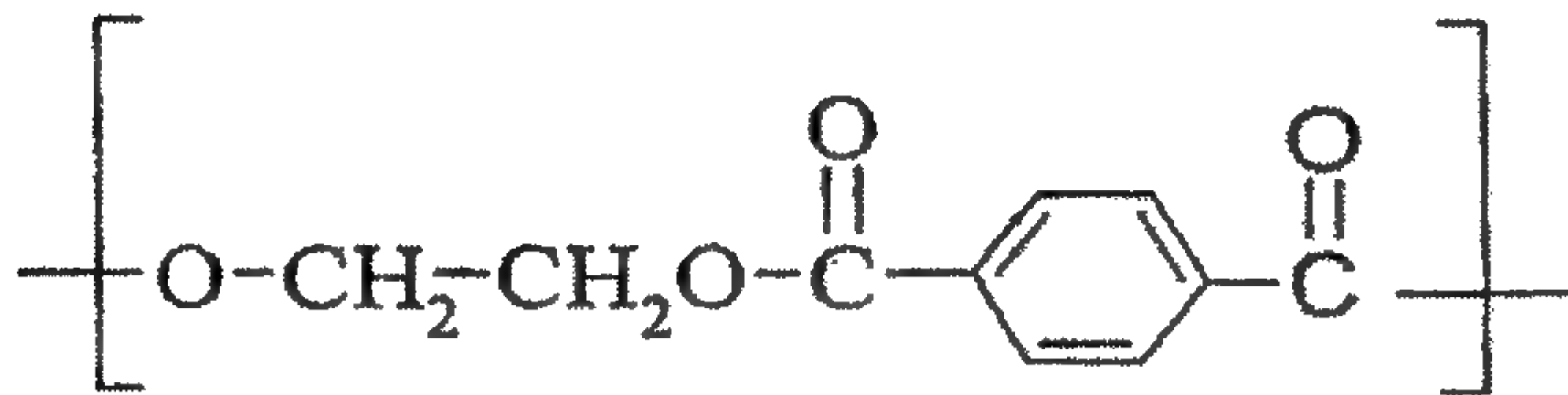
نايلون 66-

أما درجة انصهار البولي أدبيات الهكسا ميثيلين (Tm) فتبلغ 60 م⁵.



$$60 = T_m$$

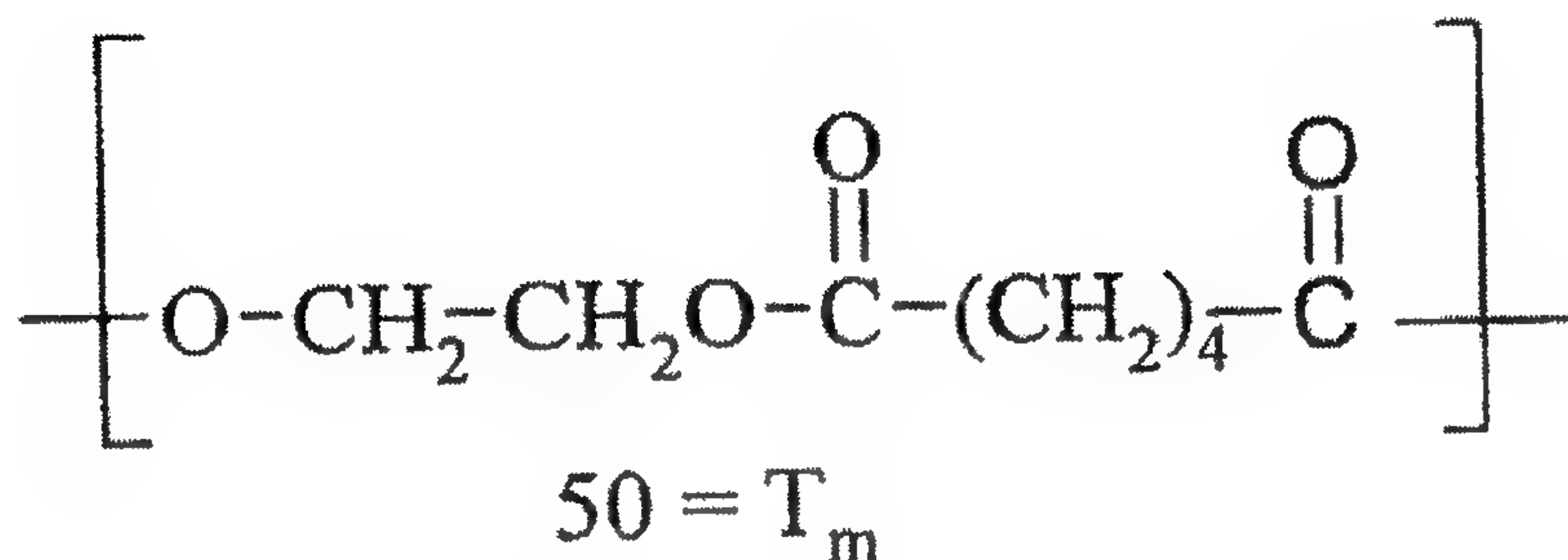
ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في النايلون 66 وانخفاضها في أدبيات الهكسا ميثيلين. وينصهر البولي تيرفيثالات الأيثيلين في درجة حرارة تقرب من (220) Tm م⁵.



$$220 = T_m$$

بولي تير فيثالات الأيثيلين

وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الأنصهار للبولى تير فيثالات الايثيلين إلى وجود التراكيب الأروماتية فى السلاسل البوليمرية. وينصهر البولى ادبيات الايثيلين عند درجة حرارة (T_m) تبلغ 50م⁵.



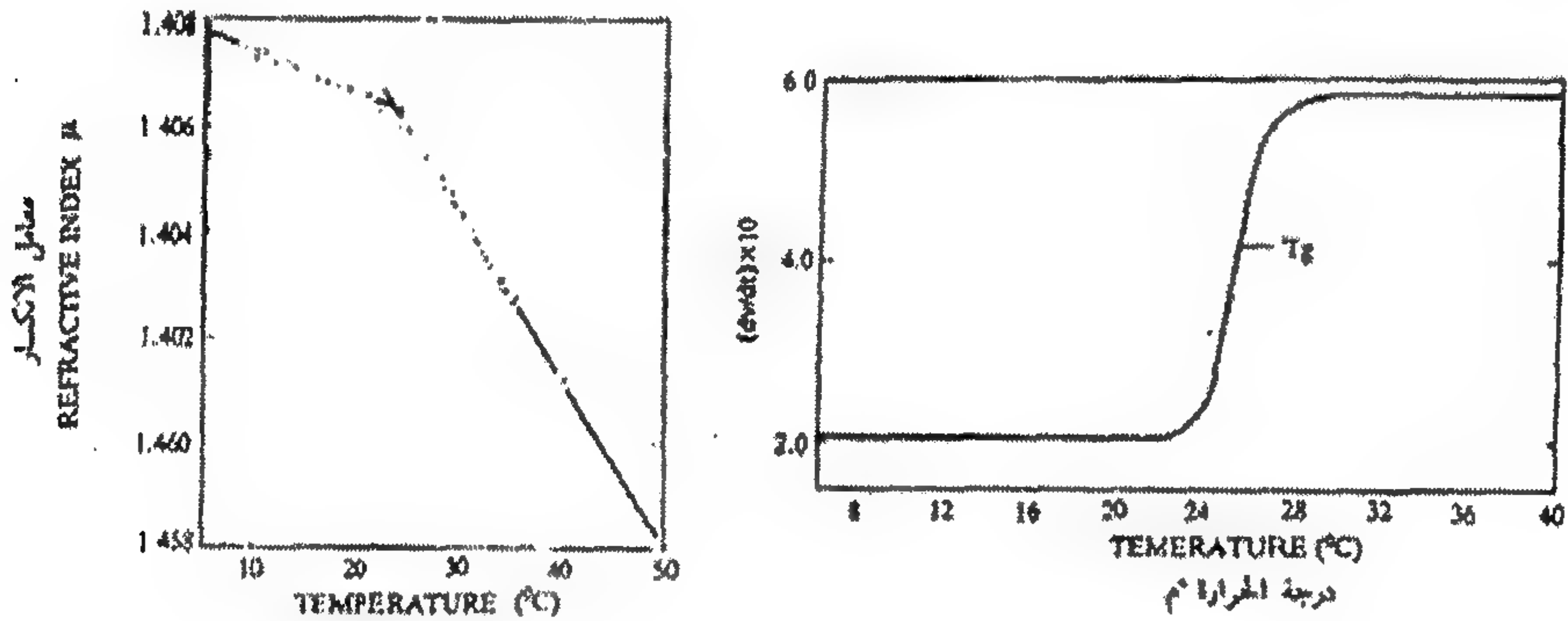
بولى أدبيات الايثيلين

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي؛

Glassy State and Glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو مصهورات المواد قد يحدث فيها ظاهرة تسمى بفوق التبريد supercooling ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية glass state من دون أن تتبلور، ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المصهور بسرعة كبيرة جداً وفى حدود بضع درجات من الحرارة وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو مادة زجاجية، وتسمى درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي glass-transition temperature ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بالرمز T_g . ومعظم البوليمرات إما فى صورة غير متبلورة (زجاجية) أو تحتوى على مناطق غير متبلورة حتى ولو كانت من البوليمرات المتبلورة. ومن خصائص الحالة الزجاجية فى البوليمرات ملاحظة من تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة

الانتقال الزجاجي والتي يتحول عندها البوليمر من مادة زجاجية صلبة قوية إلى مادة مرنة جلدية، وفوق درجة الانتقال الزجاجي يكون البوليمر ليناً ومرناً، ويكون البوليمر عند هذه الدرجات الحرارية إما في الحالة المطاطية، أو على هيئة سوائل عالية اللزوجة. وتتغير خواص البوليمر الميكانيكية تغيراً كبيراً عند درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً يقل معامل المرونة $elastic\ modulus$ بحوالي 1000 مرة عندما ترتفع درجة الحرارة فوق درجة الانتقال الزجاجي، ولهذا السبب تعتبر درجة الانتقال الزجاجي من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات من حيث اعتماد الخواص الميكانيكية للبوليمرات عليها. وتحدث تغيرات كبيرة في العديد من الثوابت الفيزيائية عند درجة الانتقال الزجاجي منها معامل التمدد الحراري والسعة الحرارية ومعامل الانكسار وسلوك الرنين المغناطيسي والخواص الكهربائية وغيرها.



شكل (68) تغير بعض الخواص الفيزيائية للبوليمرات عند درجة الانتقال الزجاجي.

أ- معامل الانكسار. ب - معامل التمدد الحراري.

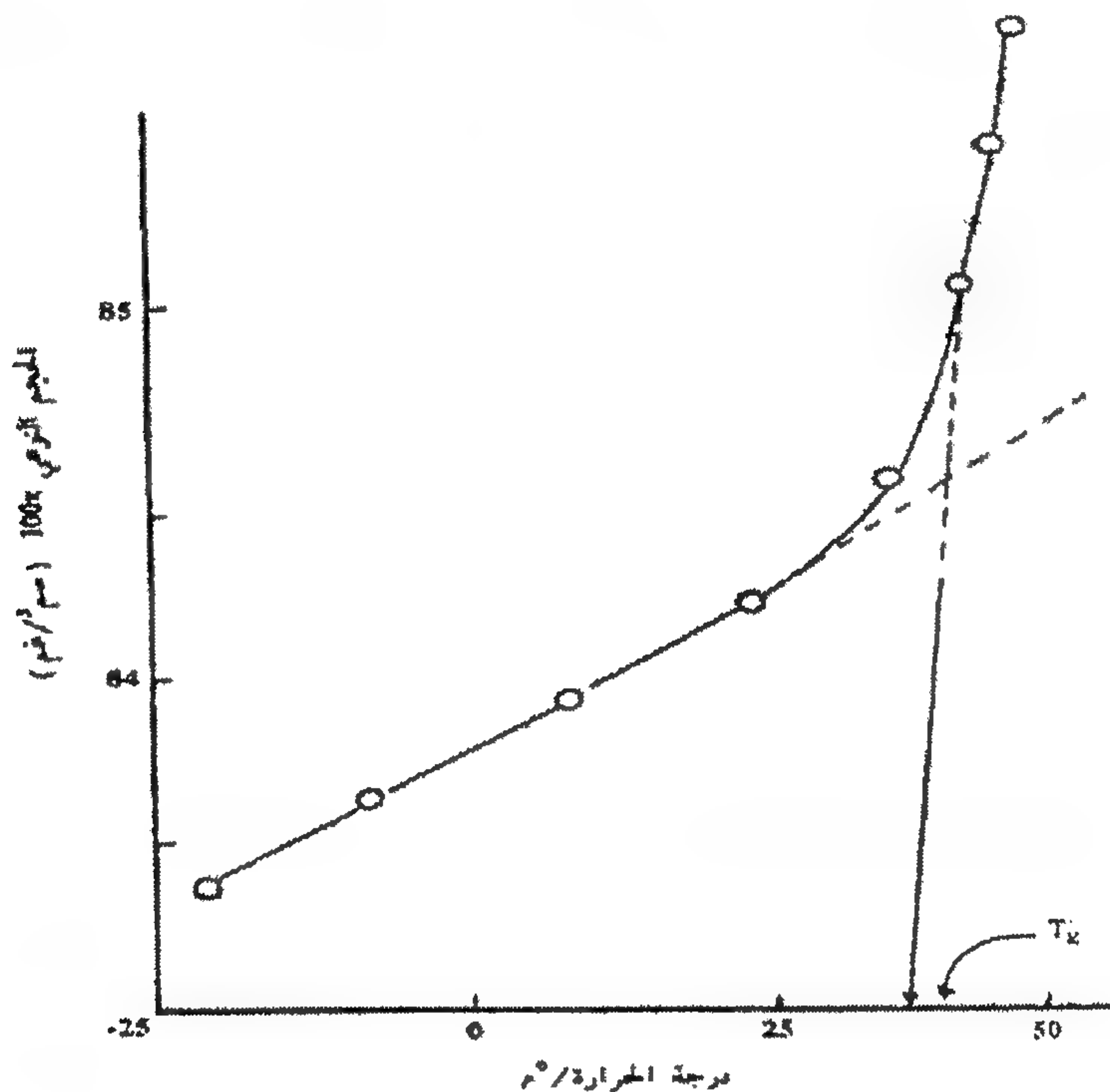
ج- الحجم النوعي لبولى خلات الفينيل.

وتتصف البوليمرات المطاطية أو المرنة بأن درجة انتقالها الزجاجية تقع تحت درجة الحرارة الطبيعية ودرجة حرارة الغرفة، وهى لهذا السبب تتصف بالمرونة، بينما تكون درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات الهشة والصلدة فوق درجة حرارة الغرفة.

تعريف درجة الانتقال الزجاجي T_g

هى درجة الحرارة التى يتحول عندها البوليمر إلى الحالة الزجاجية (يتحول من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو زجاجية) دون أن تتبلور.

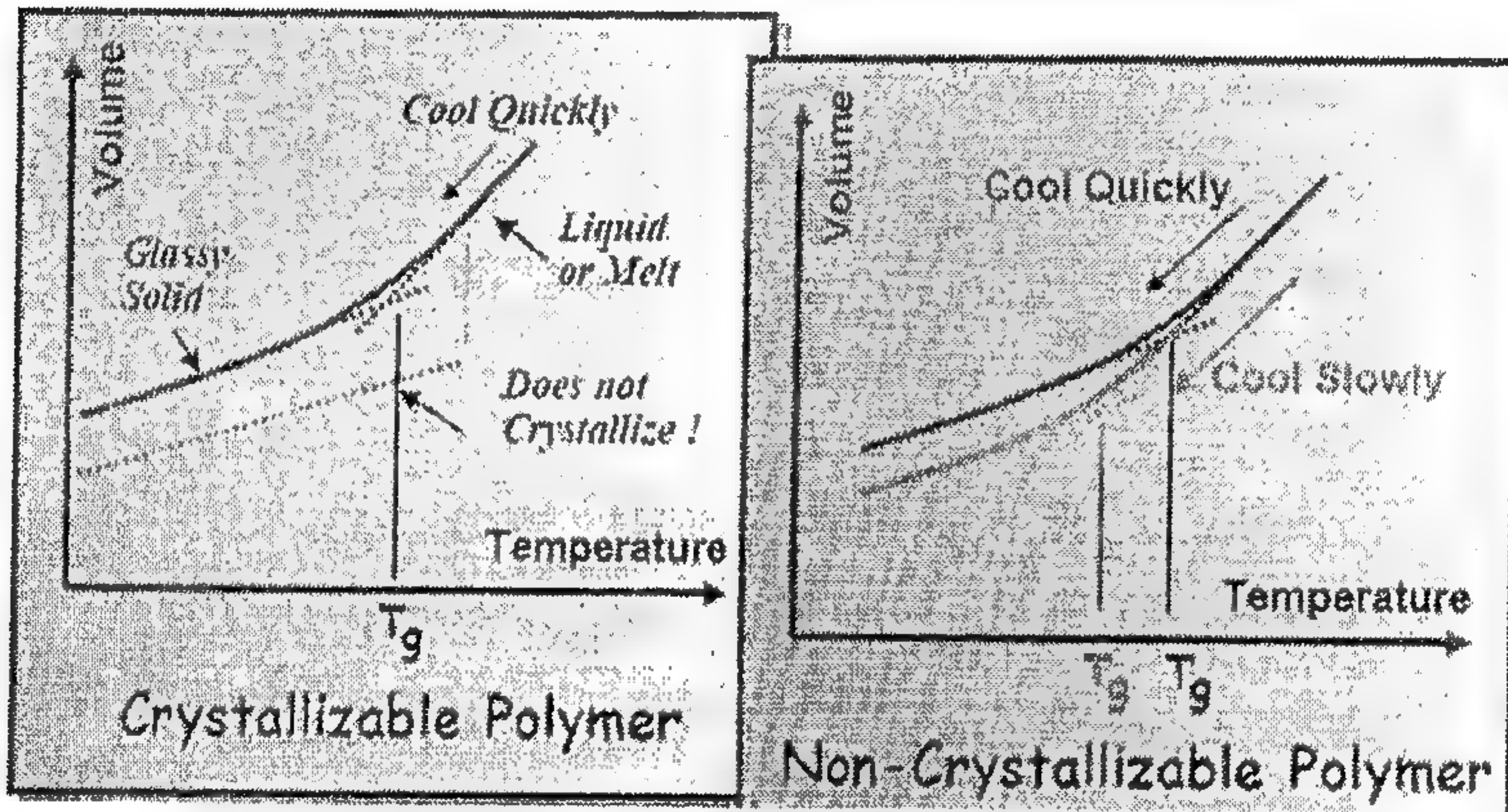
طرق تعيين درجة الانتقال الزجاجي: تعتمد هذه الطرق على قياس التغير الحادث فى الحجم ، مع تغير درجة الحرارة ، حيث يحدث عادة تغير ملحوظ فى الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي ، وفى الشكل التالى نرى كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة ، ويلاحظ من الشكل أن معامل التمدد فوق درجة الانتقال الزجاجي يكون أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .



شكل رقم (69)

إيجاد درجة الانتقال الزجاجي بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي خلات الفينيل مع تغير درجة الحرارة م⁵.

كما تستخدم الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار refractive index والتوصيل الحراري thermal conductivity والسعة الحرارية heat capacity و قياس التغير في المحتوى الحراري في وحدة الكتلة enthalpy . ويمكن استخدام أى من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي ، على سبيل المثال ، يوجد العديد من الأجهزة التي تعتمد في قياس T_g على دراسة تغير enthalpy مع تغير درجة الحرارة.



شكل (70) البلورية والانتقال الزجاجي.

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات؛

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص الهامة جداً من الناحية العملية مثل القوة والمتانة والأستطالة والمرونة وغيرها. وتعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على: التركيب الكيميائي للبوليمر، الوزن الجزيئي للبوليمر وانتشار الوزن الجزيئي، التشابك والتفرع، التبلور والتركيب البلوري في البوليمرات، مقدار القوى الجزيئية بين سلاسل البوليمر، درجة الحرارة، الضغط الخارجي، البلمرة المشتركة ونوع الكوبوليمرات، الملدنات والتلدن، التوجيه الجزيئي وأتجاه التوجيه، المواد المائلة المستخدمة، والعوامل الكيميائية المتعلقة بالتركيب الكيميائي مثل الاستقطاب والتوجيه وخطية السلاسل وتركيب البوليمر سواء كان أليفاتياً أو أروماتياً ونوع القوى الجزيئية،

وغيرها من العوامل التي سبق توضيح تأثيرها على الخواص الفيزيائية للبولىميرات . كما يوجد عوامل خارجية بيئية أو استخدامية لها تأثير بليغ على خواص البولىمير الميكانيكية ومن أهم هذه العوامل مايلى : درجة الحرارة - زمن الأجهاد وسرعة الأجهاد - الضغط - نوع التشوه Deformation (انسياب shear ، شد Tensile ، انضغاط compresion ، التواء Bending) - التاريخ الحرارى للبولىمير والمعاملة الحرارية - وطبيعة الظروف المحيطة . وهناك اعتماد كبير للخواص الميكانيكية للبولىميرات على درجة الحرارة وزمن التحمل ، مقارنة بالمواد البنائية الأخرى الأقل تأثراً بهذين العاملين . ويعود سبب هذا الاعتماد إلى طبيعة البولىمير - اللزوجة المرونية . فالبولىميرات تتسم بصفات السوائل اللزجة التى عند فرض إجهاد عليها نجد أن الأجهاد يتلاشى على هيئة حرارة . وعند رفع الأجهاد عنها تبقى فى الحالة المشوهة وغير قادرة على إعادة مواصفاتها الأولية ، وفى نفس الوقت فإن البولىميرات تمتاز بصفات المرونة أى عند فرض إجهاد ما عليها فإنها تخزن الشغل المصروف عليها على هيئة طاقة مخزونة ، فتسترجع الأبعاد الأولية للبولىمير حال زوال الأجهاد عنها . وهى فى ذلك شأنها شأن الياى (السوستة) spring . ولهذا السبب فإن دراسة الخواص الميكانيكية للبولىميرات معقدة جداً لتعدد المتغيرات والعوامل المؤثرة على الخاصية الواحدة . والجدير بالذكر أن قياس الخواص الميكانيكية تحت ظروف محددة لكل خاصية ذات أهمية كبيرة ، فعند اختيار البولىمير المناسب لاستخدامات معينة ، يجب دراسة مدى مقاومة البولىمير لأنواع الأجهاد المختلفة التى قد تتعرض لها المنتجات المصنوعة من البولىمير خلال فترة الاستخدام . ولهذا السبب هناك خواص ميكانيكية محددة لكل صنف من أصناف البولىميرات ، فالصفات الميكانيكية المراد قياسها للمطاط تختلف عن نظيراتها الخاصة بالألياف أو الخاصة بالبلاستيكات .

قوة الشد Tensile strength : تعرف قوة الشد بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البولىمير بسرعة سحب stretching rate ثابتة ، و لقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذات أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها ، فإما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى . تثبت العينة فى جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ، ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة

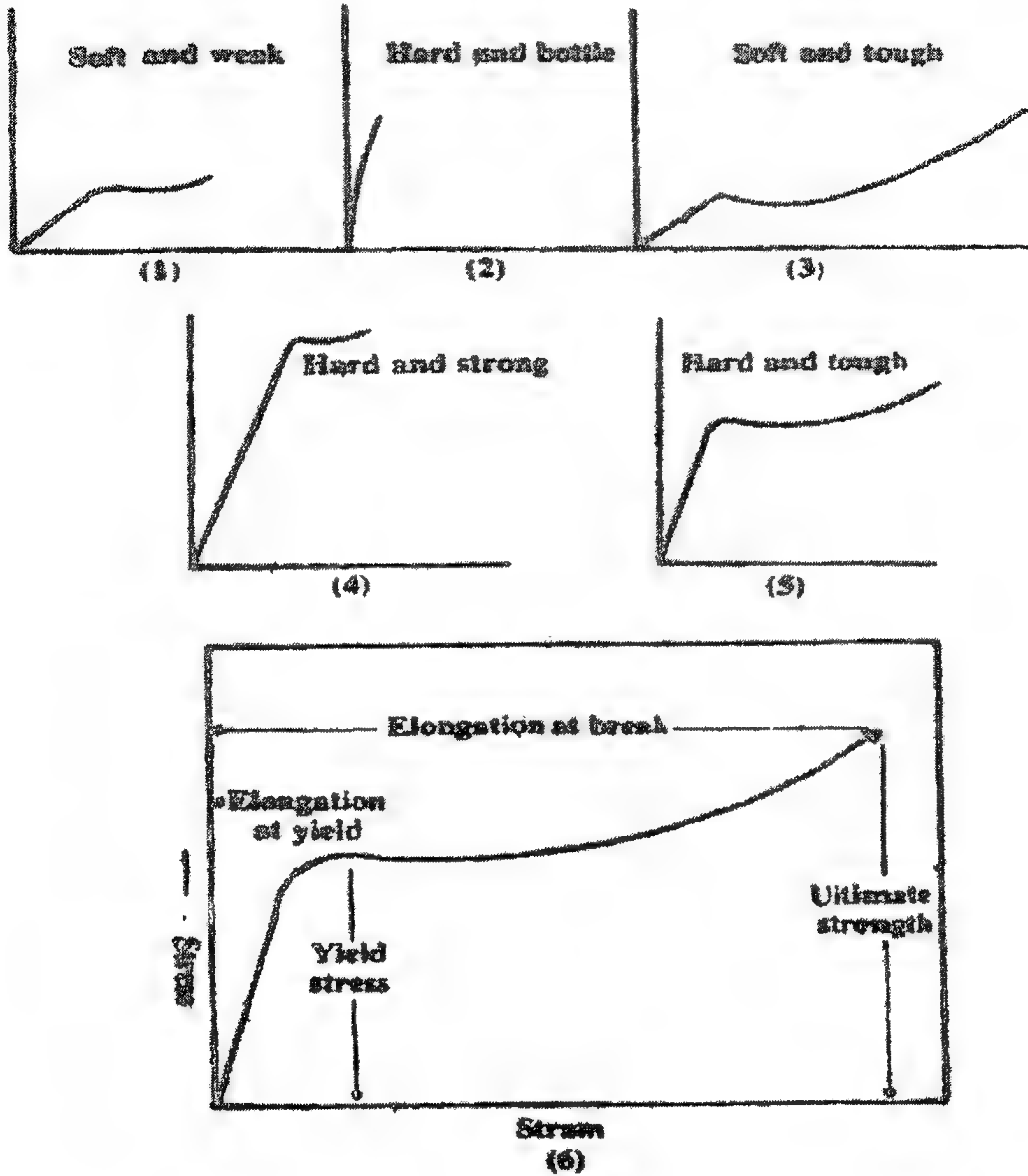
مناسبة وثابتة، حيث يقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خطى بيانى منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على العينة ومقدار الاستطالة elongation التي تحدث فى البوليمر، وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الأجهاد - التوتر stress-strain curves. وتعتبر دراسة التغير الحادث فى أبعاد البوليمر كدالة للأجهاد stress من الخصائص الميكانيكية الهامة لجميع البوليمرات. وعند تسليط جهد على نموذج من البوليمر بسرعة ثابتة وقياس التشوه الحادث فى العينة، إما بدلالة تغيير فى الطول أو تغيير فى المساحة أو تغيير فى الحجم يمكن الحصول على سلوك البوليمر تحت تأثير الأجهاد. ومن طبيعة منحنى الأجهاد - التوتر الحصول على معلومات مفيدة جداً عن خصائص البوليمر من حيث قوة ومتانة ومرونة وأقصى جهد يتحملة العينة وأقصى استطالة قد تحدث فى العينة، بالإضافة إلى كثير من المعلومات الهندسية الشديدة الأهمية. ويقصد بالأجهاد عادة القوة (F) على وحدة مساحة المقطع العرضى للنموذج (A) ويرمز لها بالرمز σ ويمكن التعبير عنها فى المعادلة التالية:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

أما التوتر فالنوع المألوف منه هو الاستطالة، أى التغير فى الطول نتيجة التعرض للأجهاد σ ويقصد بالاستطالة نسبة التغير فى الطول إلى الطول الأصى للعينة تحت الفحص، ويمكن التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$C = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

حيث أن L_0 الطول الأولي، L الطول النهائي و C الاستطالة وتختلف منحنيات الأجهاد باختلاف نوع البوليمر.



شكل رقم (71) نماذج مختلفة لمنحنيات الأجهاد - الأستطالة لأصناف بوليمرية مختلفة:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1 - البوليمرات الضعيفة اللينة. | 2 - البوليمرات الهشة القصيفة. |
| 3 - البوليمرات الصلدة القوية. | 4 - البوليمرات المرنة القوية. |
| 5 - البوليمرات الصلدة المتينة جداً. | 6 - الأجهاد والأستطالة للبلاستيكات عامة. |

ويلاحظ من المنحنيات المبينة الناتجة من رسم العلاقة بين الأجهاد والاستطالة أن الجزء الأول من المنحنى عبارة عن خط مستقيم ، وهذا الجزء يعبر عن المرونة التي تتسم بها البوليمرات بشكل عام. ولذلك فإن ميل هذا الجزء من المنحنى يمثل معامل المرونة Elastic modulus والذي يمثل النسبة بين الأجهاد والاستطالة أحد أنواع التوتر ضمن هذه الحدود. وعند إزالة الأجهاد عن العينة تسترجع العينة أبعادها الأصلية لأن الطاقة المصروفة عليها تكون مخزنة بشكل طاقة مرونة.

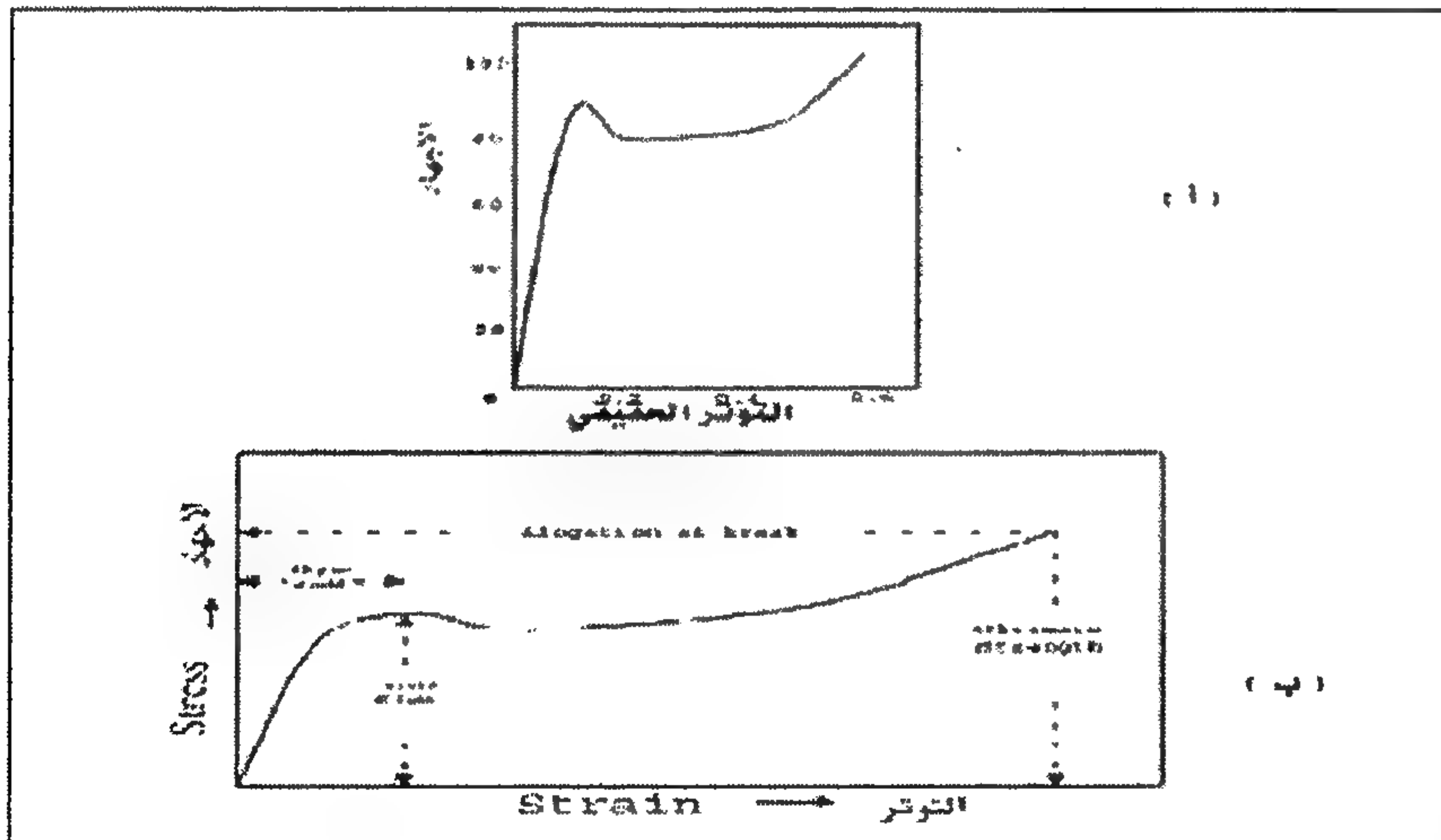
$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon}$$

وبتجاوز هذا الجزء إما أن تتمزق العينة عندما يكون البوليمر هشاً، أو يحدث وهن yield عند نقطة معينة في العينة والتي تمثل أضعف نقطة، وبذلك يقل الأجهاد stress فأعلى جهد تتحملة العينة قبل أن توهن تسمى قوة الشد Tensile yield strength فإن نقطة الوهن أو نقطة الخضوع yield point تمثل نهاية السلوك المرن في البوليمر، وبعد هذه النقطة تكون التغييرات الطارئة على البوليمر غير معكوسة، أى عند إزالة الأجهاد لا تسترجع العينة أبعادها الأصلية بل تبقى مشوهة لأن الطاقة المصروفة هنا تستهلك في فك الاشتباك الفيزيائي بين سلاسل البوليمر، وقد تؤدي إلى كسر بعض الروابط الرئيسية في البوليمر. وبعد نقطة الخضوع yield point تبدأ منطقة الوهن yielding region في العينة بالنمو على حساب طول العينة إلى أن تشمل جميع العينة الخاضع للأجهاد. وبعد هذه المرحلة يلاحظ زيادة الأجهاد تدريجياً، ويعود سبب ذلك إلى ترتيب السلاسل المسلطة على العينة (زيادة الأجهاد) تبلغ العينة مرحلة التمزق. كما يلاحظ أن البوليمرات المرنة أو المطاطية لاتعاني ظاهرة الخضوع أو الوهن، بل يزداد طول التغيير في مساحة المقطع للعينة بشكل متجانس على طول الجزء المعرض للأجهاد، إلى أن تبلغ مرحلة أقصى جهد يتحملة البوليمر المطاطي عندئذ تتمزق العينة. وتمثل المساحة الكلية المحصورة بمنحنى الأجهاد تمثل الشغل المصروف على العينة. أما البوليمرات التي لاتعاني ظاهرة الخضوع

فعندئذ تتعرض العينة إلى إجهاد فيحدث تغيير في طول العينة إضافة إلى التغيير الحادث في مساحة المقطع العرضي. غير أن النسبة بين هذين التغيرين ثابتة وتسمى هذه النسبة بنسبة بوايزون (V) poisson ratio

$$V = \frac{\text{التغيير في العرض: العرض الأولي}}{\text{التغيير في الطول: الطول الأصلي}} = \frac{\Delta C / C_0}{\Delta L / L_0}$$

فعندما يكون حجم البوليمر المعرض للإجهاد ثابتاً عندئذ يكون (V) مساوياً النصف ولكن بشكل عام فإن معظم المواد يزداد حجمها عند تعرضها لأجهاد الشد Tensile stress عالية، فإن النسبة (V) تكون عادة أقل من النصف وهي تتراوح عادة ما بين 0.2 و 0.5 وتصبح قريبة من النصف بالنسبة للمطاط والسوائل. ويمكن الحصول على منحنى مماثل للأجهاد والتوتر في حالة الأنضغاط. وعند ضغط عينة من البوليمر وقياس الجهد والتغيير في سمك العينة تحت الأنضغاط حيث يمكن رسم منحنى مماثل. وهناك العديد من الأجهزة المتطورة التي يمكن بواسطتها يمكن إيجاد منحنى الأجهاد للبوليمر سواء تحت السحب أو الأنضغاط.



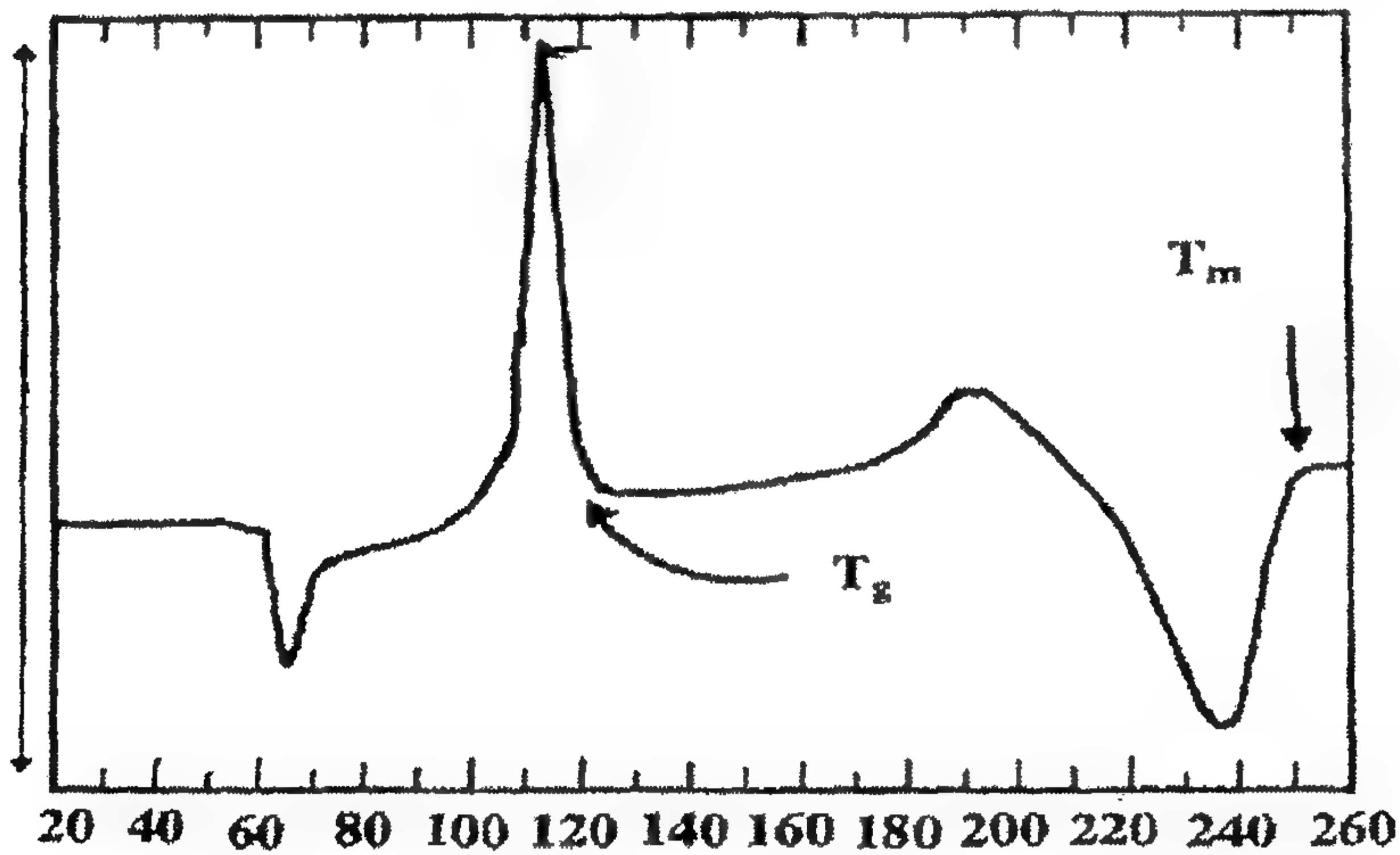
شكل (72) نموذج لمنحنيات الجهد والاستطالة.
أ- في حالة الأنضغاط. ب- في حالة الشد. لبوليمر بولي كربونات.

تحليل البوليمرات:

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات بدءاً بالتحليل الكيميائي النوعي qualitative analysis والتحليل الحراري مثل الثبات الحراري والمثبتات الضوئية photostabilizers ومضادات الأكسدة antioxidants والتحليلات الوزنية الحرارية thermogravimetric وانتهاء بالدراسات الطيفية .

أهم طرق التحليل للبوليمرات:

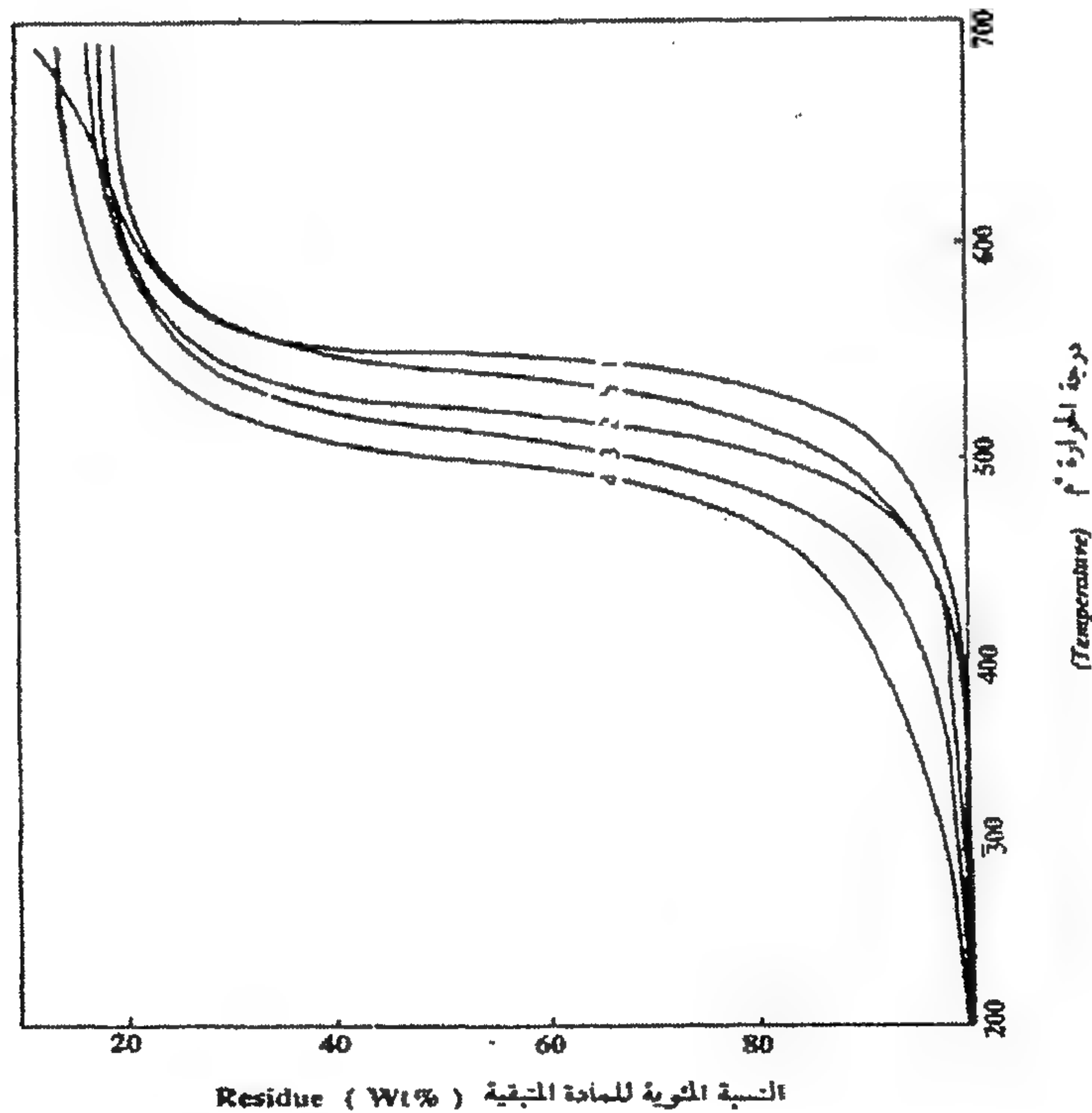
1 - التحليل الحراري: يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل مايلي: درجة الانصهار البلورية- درجة حرارة الانتقال الزجاجي - درجة البلورة degree crystallinity . ويوجد طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها التحليل الحراري التفاضلي differential thermal analysis DTA ، والتحليل الحراري الكالوريمتري وغيرها من الأجهزة المتطورة. وتعتمد هذه الأجهزة على قياس التغير في enthalpy أو السعة الحرارية، أو تغير الحرارة النوعية.



شكل رقم (73) نموذج لمنحنى التحليل الحراري من جهاز DAT لبوليمر تير فيثاليت الأيثيلين موضحاً في درجة انتقاله الزجاجي، ودرجة الانصهار البلورية في 120م و 260م على التوالي. ووجود درجة الانصهار في حوالي 60م يعزى إلى وجود بعض الشوائب.

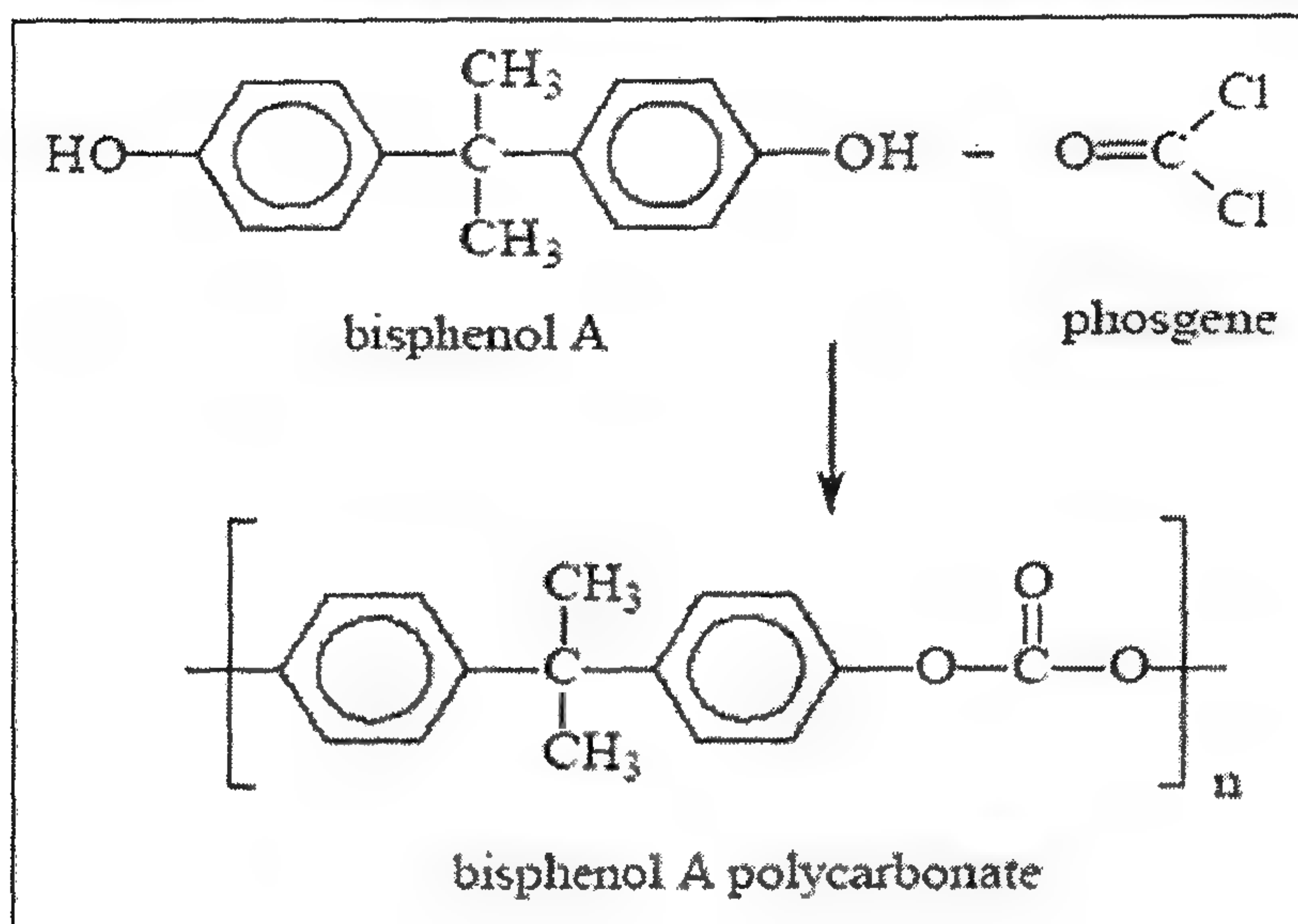
2 - التحليلات الوزنية الحرارية: Thermogravimetric Analysis

يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة. ولهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر، ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها. ويستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري. ويوضح الشكل التالي نموذجاً لمنحنى التحليل الوزني الحراري لبعض أنواع بوليمر البولي كربونات المختلفة في الوزن الجزيئي.



شكل رقم (74)

منحنيات التحليل الحراري الوزني لبولي كربونات البس فينول-أ المختلفة في الوزن الجزيئي.



ويمكن عن طريق دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحرارى بواسطة جهاز كروماتوجرافى الغازات معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً. كما يمكن عن طريق التحليلات الوزنية الحرارية وفى درجات حرارة ثابتة حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط.

3 - التحليل الطيفى للبوليمرات: spectroscopic analysis of polymers

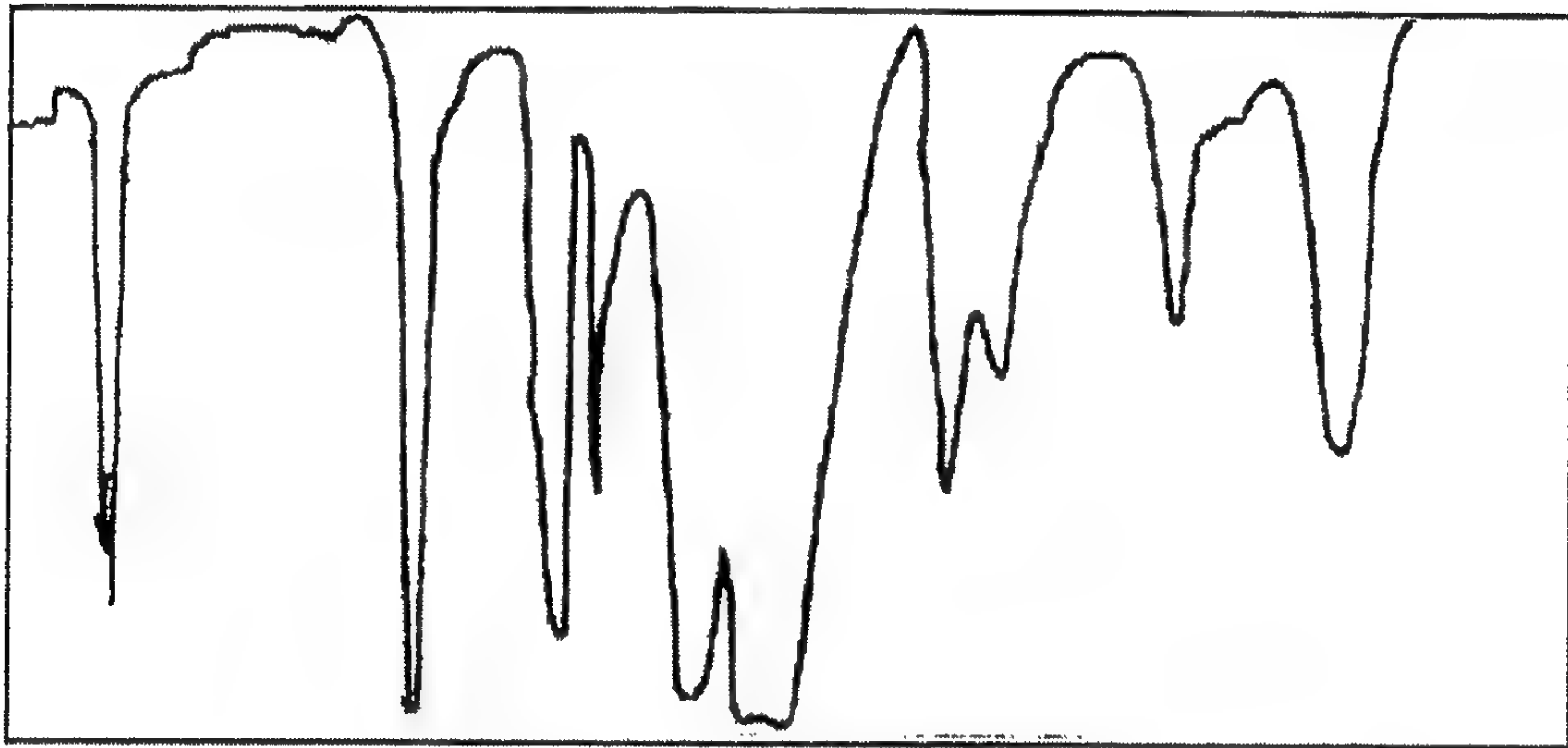
تستخدم الطرق الطيفية بكثرة فى تعيين التركيب الكيميائى للمركبات العضوية وغير عضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة. ويمكن بواسطة الطرق الطيفية:

- 1 - معرفة العديد من المعلومات الهامة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء والتكاثر والانتهاى.
- 2 - معرفة درجة التفرع فى السلاسل الجزيئية.
- 3 - معرفة طبيعة التركيب الفراغى للسلاسل البوليمرية.
- 4 - تمييز الأيزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها.
- 5 - يمكن معرفة المجموعات النهائية للسلاسل البوليمرية.

وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة في دراسة البلورة في البوليمرات، واستعملت طرق أخرى في دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات.

4 - التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء:

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء في دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي التكتيكية، ويوضح الشكل التالي اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي ميثيل ميثا أكريلات مع اختلاف تكتيكية البوليمر.

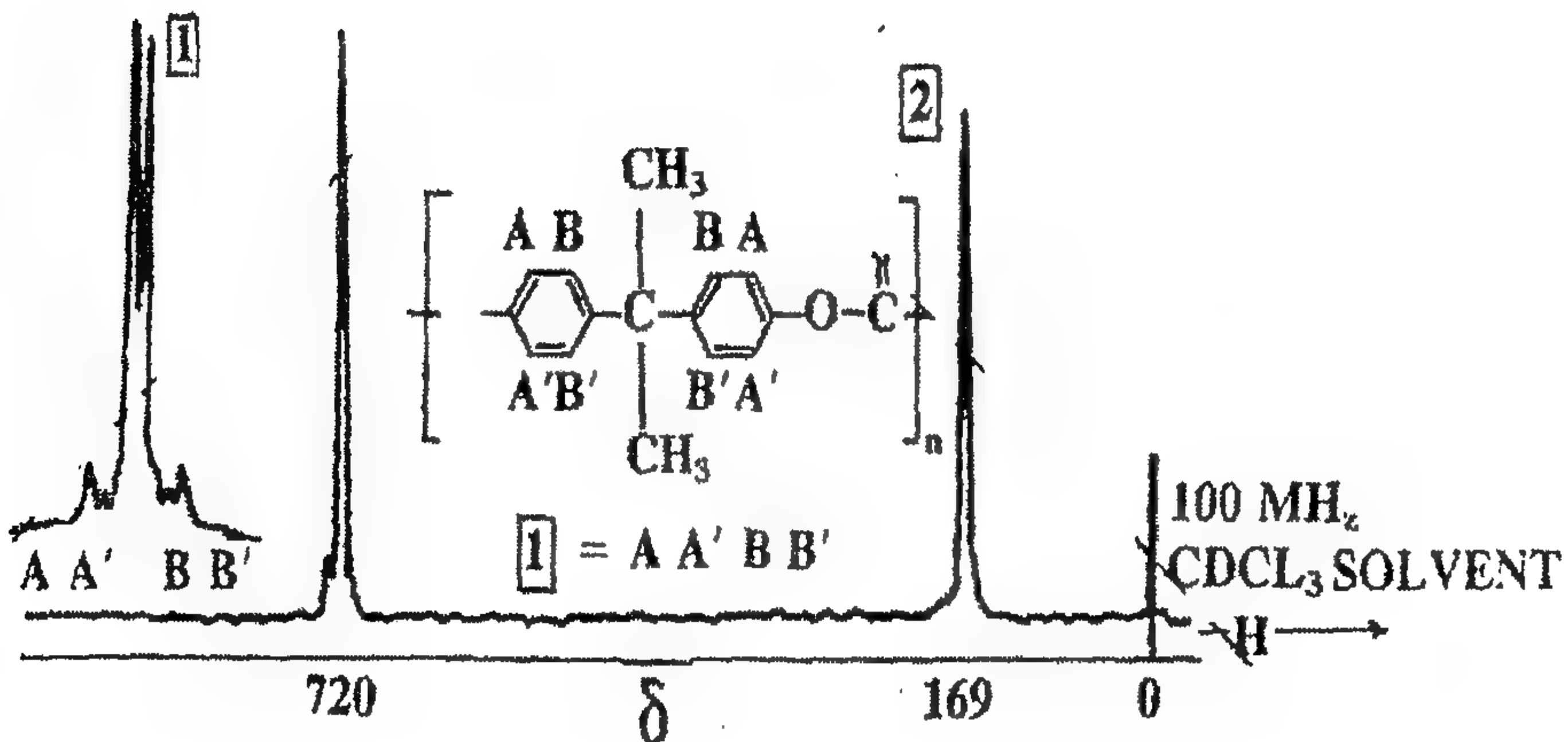
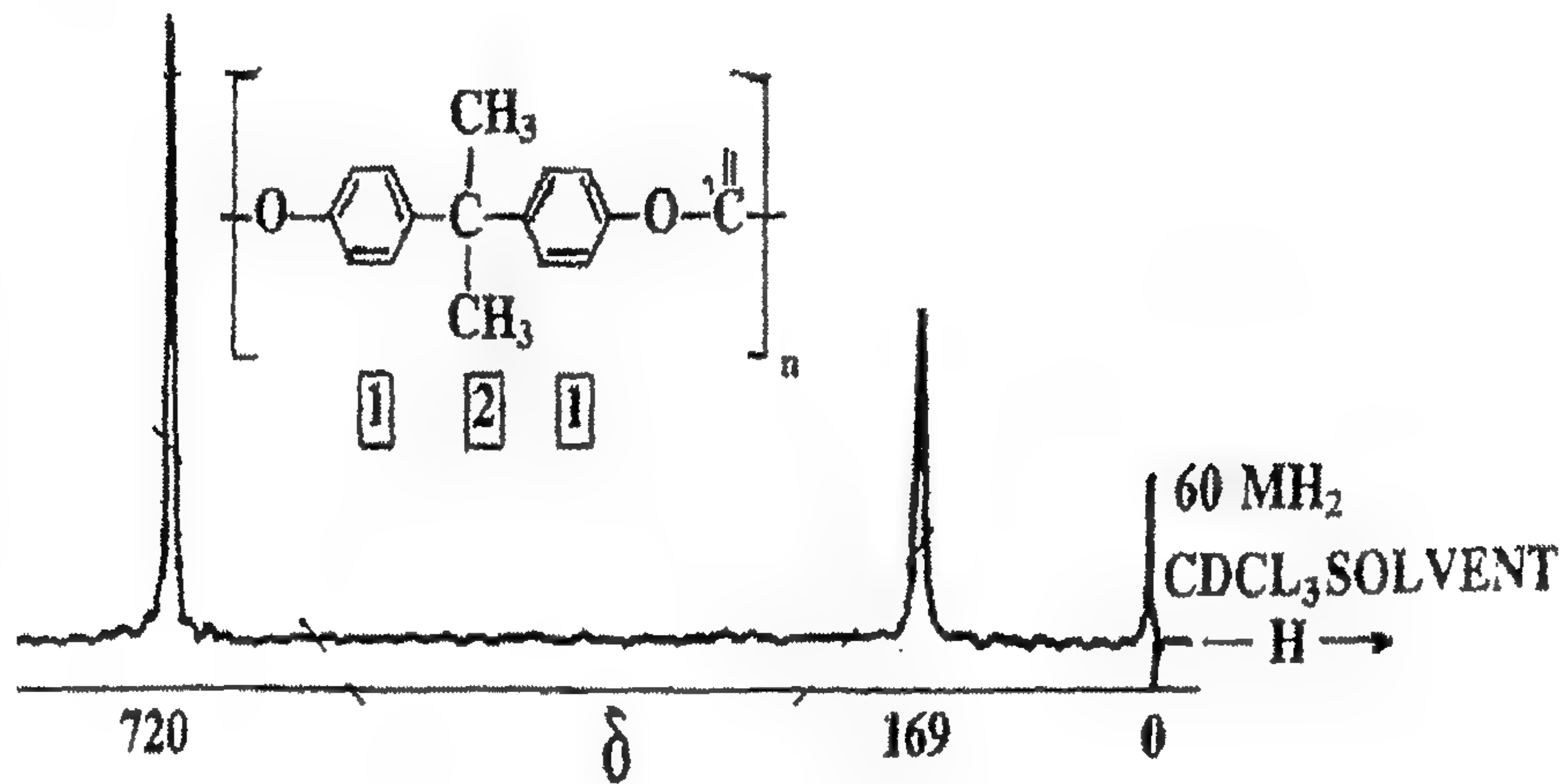


شكل رقم (75) طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي ميثيل ميثا أكريلات.

5 - الأطياف فوق البنفسجية: تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة، الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجموعات وأنطباقها على بعضها، وهذا يحد من الاستفادة من أطياف فوق البنفسجية لأغراض التحليل ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية وخاصة مايلي:

- 1 - تشخيص وتحليل بقايا المونوميرات في البوليمر.
- 2 - لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر.
- 3 - لتعيين المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر.

6 - أطياف الرنين النووي المغناطيسي: إن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم في تحليل وتشخيص البوليمرات، حيث يستخدم في تعيين تراكيب البوليمرات، وفي الحصول على الكثير من المعلومات الفراغية للبوليمر، وفي تعيين نسبة البلورة، والحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة، وفي التحليل الكمي للمركبات.



شكل رقم (76)

طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب.

الفصل الخامس عشر

اختبارات تمييز البوليمرات

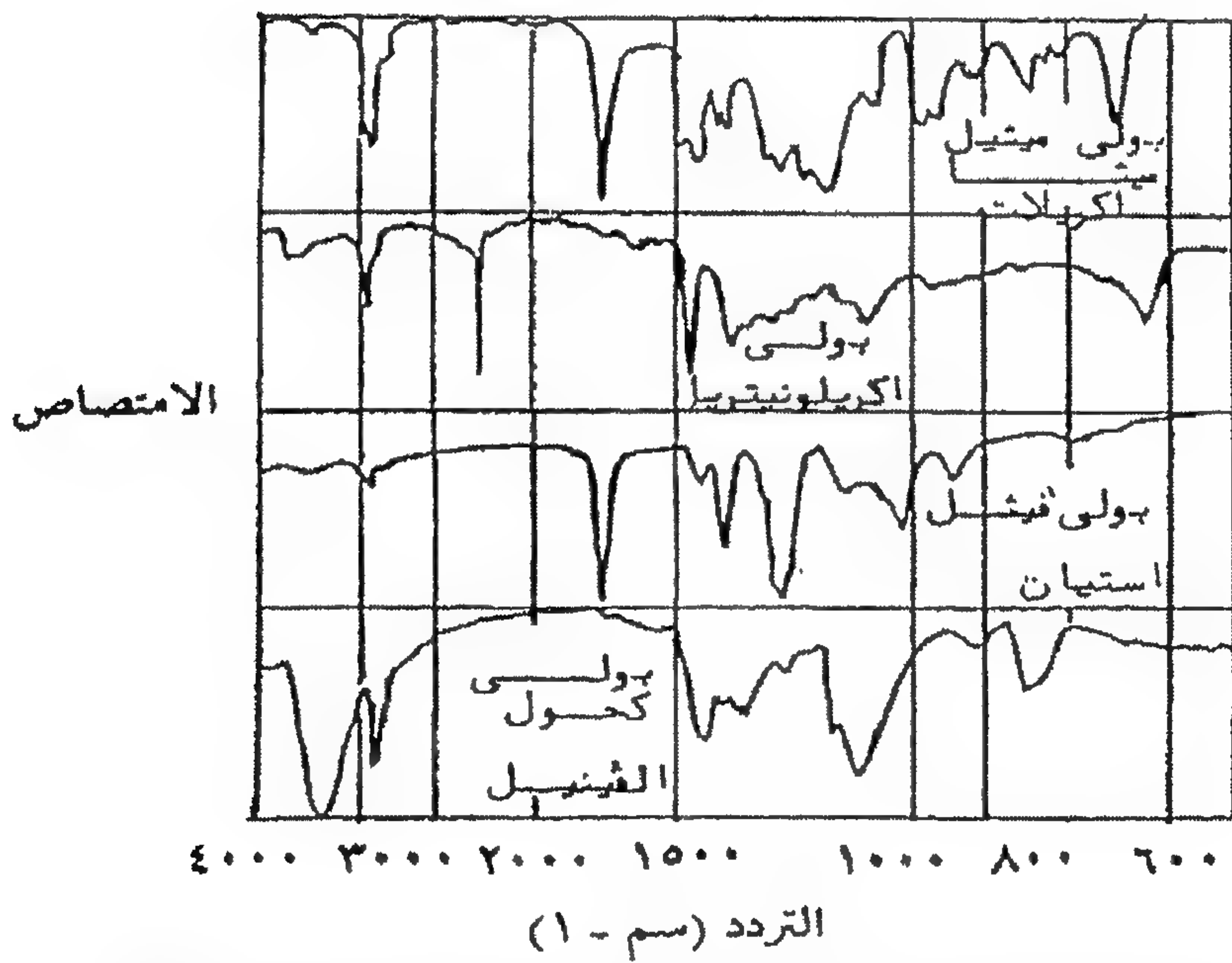
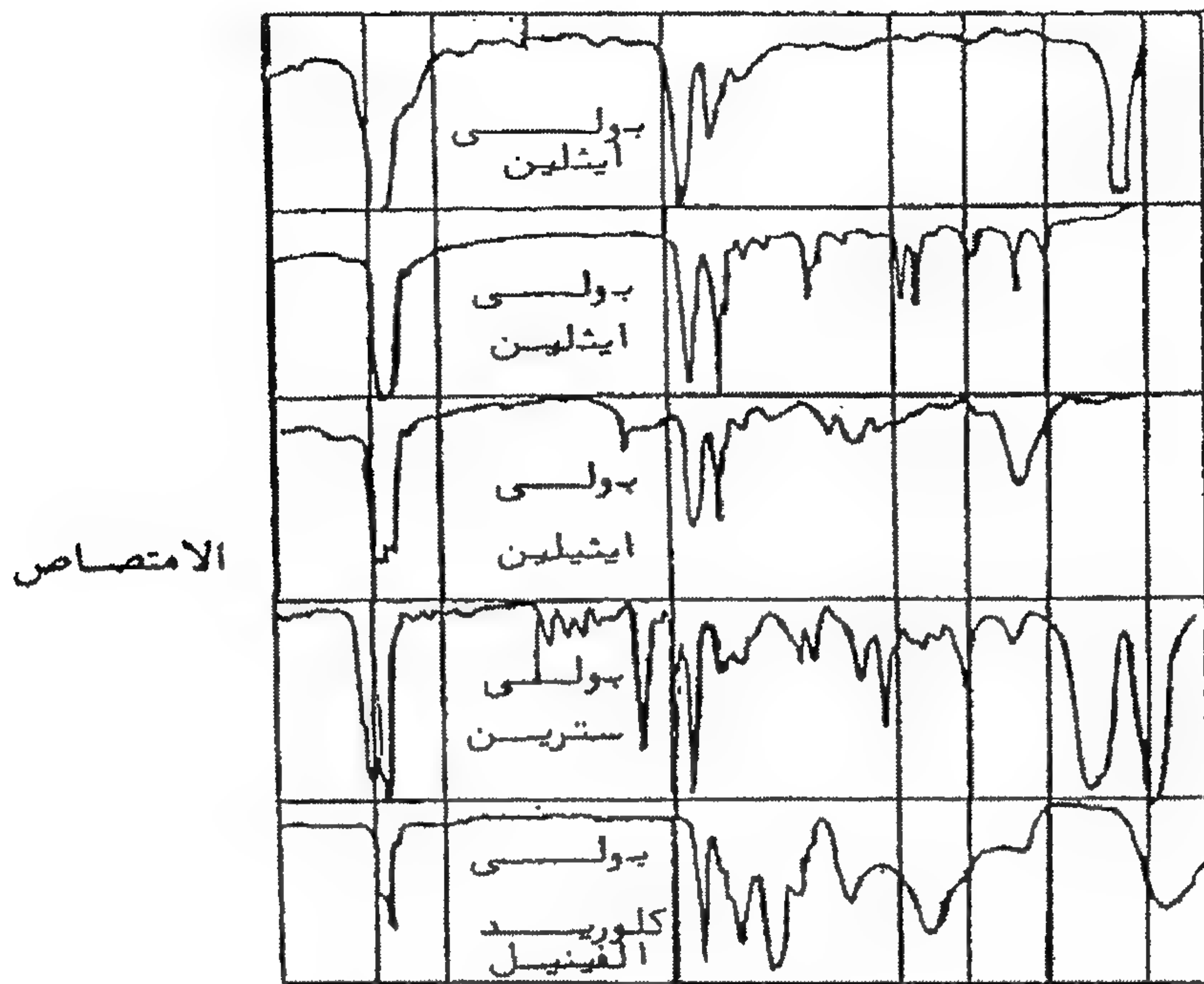
يوجد العديد من الطرق المستخدمة للتعرف على البوليمرات ومن أهمها مايلي:

أولاً: الطرق الطيفية للتعرف على البوليمرات وتمييزها:

1 - طيف الأشعة تحت الحمراء: تستخدم طرق التحليل بالأشعة تحت الحمراء لفحص المواد الصلبة والمواد السائلة والمواد الغازية. ويوجد لذلك أوعية (خلايا) للتحليل تناسب كل شكل من أشكال المادة، وهي ملحقة بالأجهزة الخاصة بفحص طيف الأشعة تحت الحمراء. ونظراً لأن البوليمرات تمتص كثيراً في منطقة الأشعة تحت الحمراء، لذلك يلزم عمل عينة قياس في صورة فيلم رقيق جداً من البوليمر، حتى يمكن الحصول على كمية امتصاص قليلة نسبياً تظهر في المدى المقروء لخريطة طيف الأمتصاص. ويمكن كذلك تحضير عينة القياس بأخذ قطرة من محلول مخفف من البوليمر في مذيب مناسب، أو بضغط قرص بجزء من البوليمر مع بروميد البوتاسيوم (KBr).

الكشف عن المجموعات الكيميائية المميزة في تركيب البوليمرات:

يوضح الشكل التالي أماكن التردد الذي تمتص عندها الوصلات الكيميائية، والمجموعات المألوفة في منحنيات الأمتصاص لبعض البوليمرات الصناعية المألوفة في مجال طيف الأشعة تحت الحمراء absorption spectra



شكل رقم (77) منحنيات امتصاص أشعة (IR) لبعض البوليمرات المألوفة.



تأثير تبلور البوليمرات على طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء:
يمكن أن يختلف طيف الأمتصاص للأشعة تحت الحمراء للبوليمر الواحد، في الأماكن المتبلورة عنه في الأماكن غير المتبلورة، ويرجع ذلك لسببين هما:
أ- وجود الترابط البيني بين جزيئات البوليمر في المناطق المتبلورة، يمكن أن يؤدي إلى إنقسام قمم الأمتصاص أو تضيقها.
ب- قد توجد تشكيلات لجزيئات البوليمر في المناطق غير المتبلورة ولا توجد في الأماكن المتبلورة.

ومثال ذلك: إذا أخذنا في الاعتبار أن الوصلة $(\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-)$ في بوليمر البولي إيثيلين تير فيثالات (البولي أستر)، والتي يتكرر وجودها في كل وحدة تركيبية متكررة، تكون دائماً في الأماكن المتبلورة في الوضع الفراغي المنتظم Trans ولكنها توجد في الوضع الفراغي غير المنتظم وهو وضع الجوش (gauche) في مصهور البوليمر غير المتبلور، ولذلك فهناك أمتصاصات خاصة لكل وضع أمكن تمييزها في طيف البولي أستر في حالة البوليمر المتبلور، وفي حالة البوليمر المصهور غير المتبلور.

2 - طيف الرنين النووي المغناطيسي؛

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

أستخدمت طريقة طيف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) في تحليل حالات البوليمرات حيث تعطى قياساً لأنواع التشكلات المختلفة التي يمكن أن تتخذها سلسلة البوليمر في الفراغ chain configurations. وكذلك يمكن أن تعطى صورة عن التركيب الدقيق داخل جزيئات البوليمر. والتقنية الخاصة باستخدام (NMR) تعتمد على خاصية دوران نواة الهيدروجين (البروتون) حول نفسها، وعندما تتعرض المركبات التي تحتوى على هذا البروتون إلى مجال مغناطيسي قوى فإن هذا المجال المغناطيسي القوى يعمل على فصل طاقة النواة إلى مستويين: أحدهما يمثل طاقة الدوران في اتجاه المجال، والآخر يمثل طاقة الدوران في الاتجاه المضاد، وينتج عن الانتقال بين المستويين

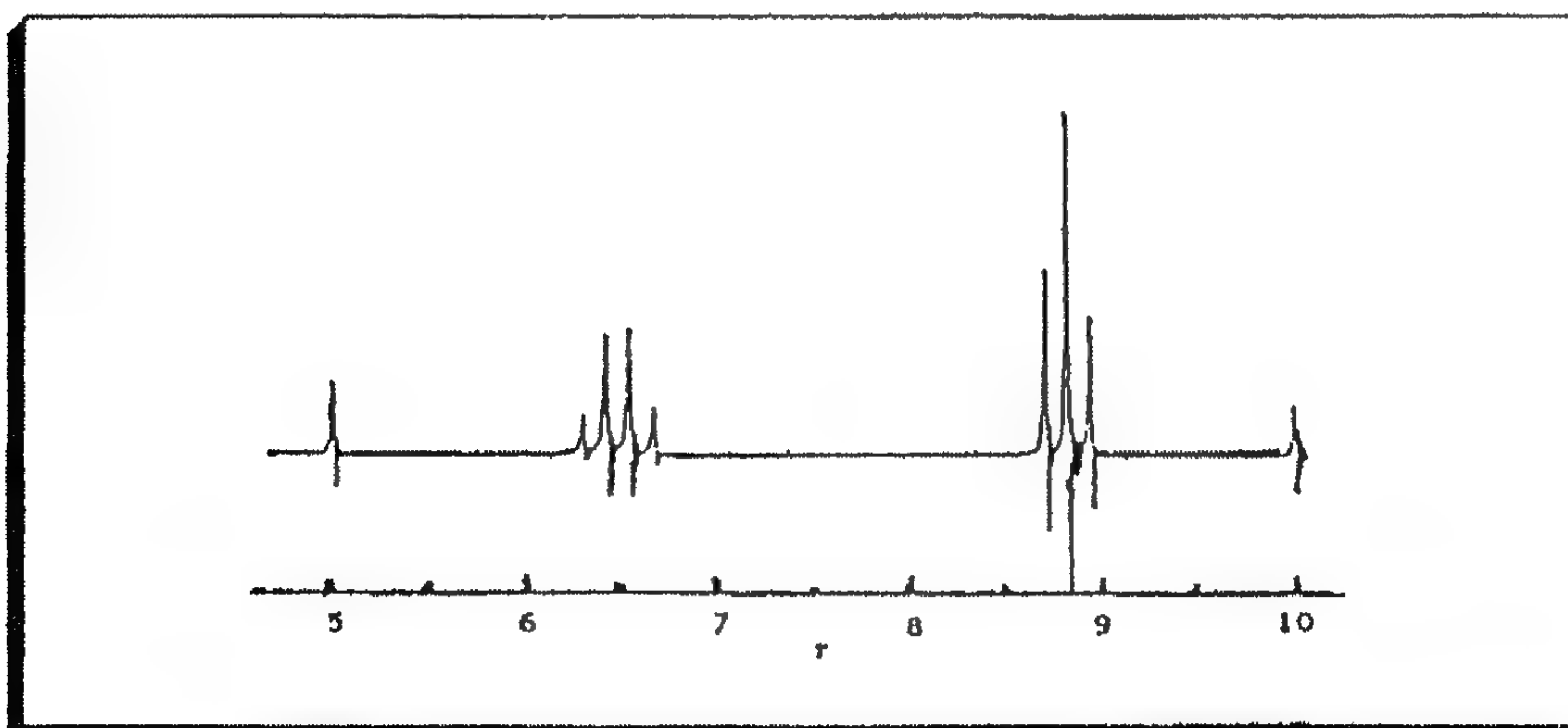
إما طاقة أمتصاص أو إخراج طاقة. وبالإضافة إلى نواة الهيدروجين فإن أى نواة أخرى يكون كل من عددها الذرى وعدد الكتلة لها عدداً غير صحيح يمكن أن تعطى نفس التأثير. والقيم التى نحصل عليها من دراسات (NMR) تنتج من تأثير خط رنين الانتقال للبروتون عند حدوث حركة للجزىء.

وتتأثر أماكن ظهور خطوط الرنين هذه بالمجالات المغناطيسية الصغيرة التى تنتج من المجموعات الذرية المجاورة للبروتون فى المركب تحت الفحص. وقد اتفق على استخدام وحدة قياس تمثل الصفر أو نقطة المرجع يمكن القياس منها، وهى عبارة عن طيف مادة مرجع يمكن قياسه وهى مركب (تترا ميثيل سيلان)، وعلى أساس أن وحدة القياس المستخدمة هى جزء واحد فى المليون بالنسبة للتغير من قوة المجال المغناطيسى.

مقياس الأزاحة الرنينية للبروتون: يوجد مقياسان لقياس الأزاحات الرنينية للبروتون والتى تسمى بالانتقال الكيميائى وهما:

أ- مقياس دلتا δ ويظهر طيف مركب تترا ميثيل سيلان عند نقطة (صفر) لهذا المقياس.

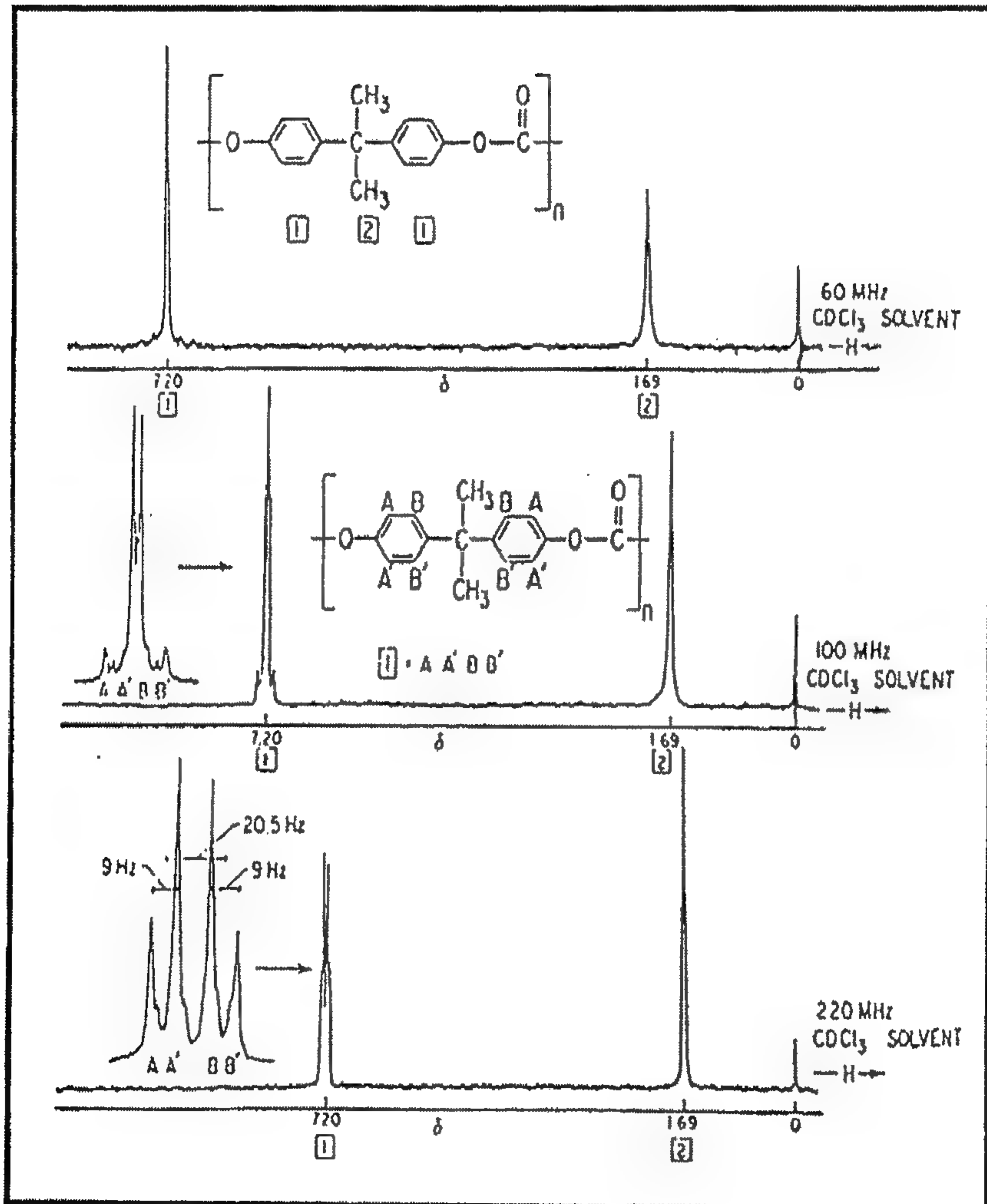
ب- مقياس تاو τ ويظهر طيف مركب تترا ميثيل سيلان عند نقطة (10) لهذا المقياس ولذلك فإن العلاقة هى: $\delta = 10 - \tau$



شكل رقم (78) طيف (NMR) لمركب فورمات الأيثيل.

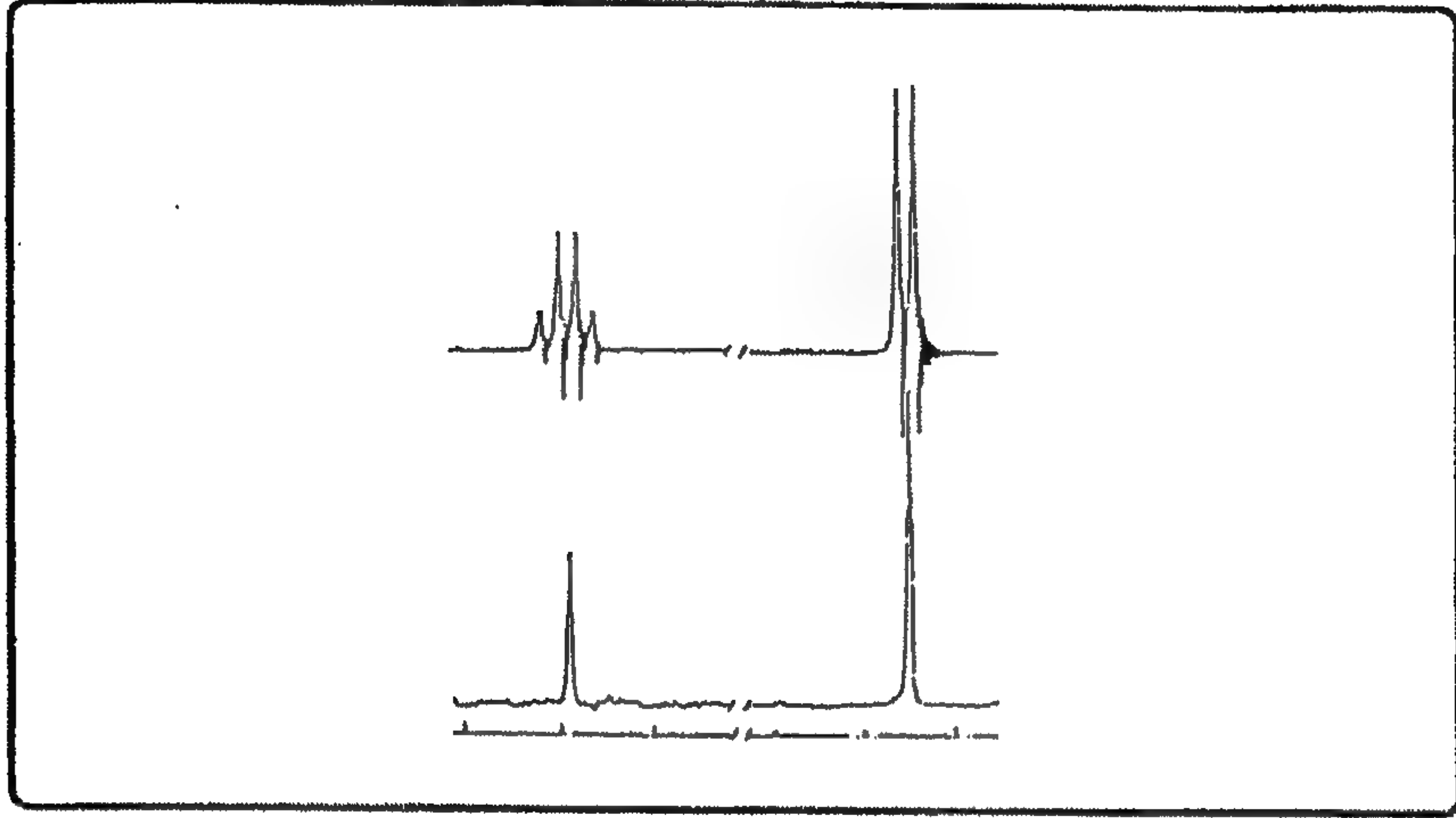
وفى حالة البوليمرات يمكن ان أن يكون طيف (NMR) معقداً للغاية ويصعب تفسيره ولذلك تستخدم الطريقتان التاليتان لتسهيل القياس فى حالة البوليمرات:

الطريقة الأولى: يستخدم فيها مجال مغناطيسى قوى جداً يتراوح ما بين (22000 - 60000 جوش) بالمقارنة بقوى مدى 10000 جوش للمجالات المستخدمة سابقاً.



شكل رقم (79) طيف (NMR) لبوليمر البولى كربونات.

الطريقة الثانية: تعتمد على الرنين المزدوج، وفي هذه الحالة يستخدم مجال ثان يتردد بطول موجات الراديو، والذي يساعد بدوره على إزالة التداخل بين خطوط الأطياف المتعددة ويحولها إلى خطوط بسيطة مثل الشكل التالي.



شكل رقم (80) الرنين المزدوج.

طيف رنين الالكترن المغناطيسي؛

Electron paramagnetic resonance spectroscopy(EPR)

يستخدم هذا النوع من التحليل للكشف عن الشقوق الحرة free radicals التي تتميز بلحظتها المغناطيسية التي تنتج من الألكترون الوحيد الذي تحمله. وبقياس الخواص المغناطيسية للمواد التي تحتوى على الألكترون الحر تعطى قياساً لتركيز هذه الشقوق الحرة فى المركب الذى يجرى فحصه، إلا أن إستخدام هذه الطريقة محدود للغاية لأن استخدامها يحتاج إلى كثير من التفسيرات النظرية قبل فهم النتائج تماماً.

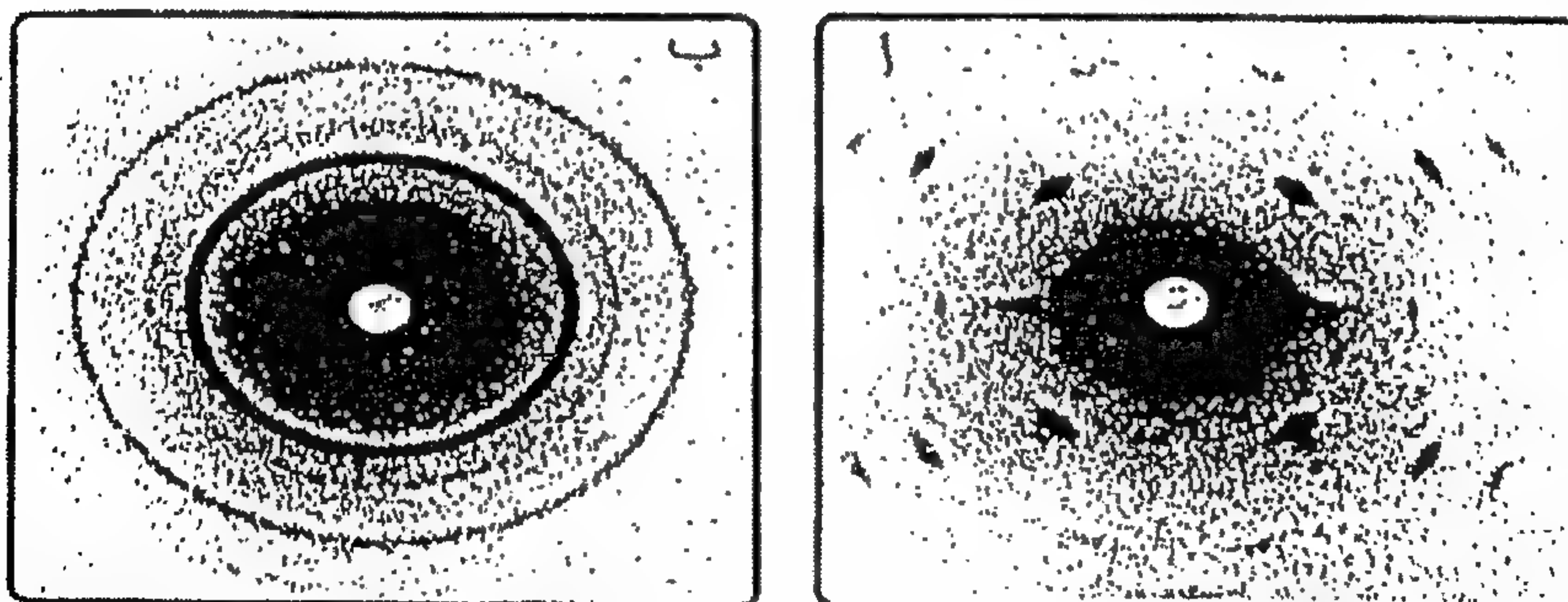
ثانياً؛ التحليل بأشعة إكس (X)؛

تعتبر من الطرق الهامة جداً لفحص التشكيلات المنتظمة من الذرات والجزيئات، من خلال تداخل أشعة إكس الكهرومغناطيسية مع هذه التشكيلات، لتعطى تأثيرات انعكاسية للتركيبات الداخلية التي يكون أبعادها فى حدود طول موجة أشعة إكس. إذا كان التركيب

الداخلي يتكون من تجمعات منتظمة كما في البلورات ، فإن انعكاسات التداخل تظهر بصورة حادة ، بمعنى أن الأشعة لا تشتت أو تنكسر إلا في حدود قياس محددة ، وبمعلومية هذه الحدود يمكن تكوين صورة عن هندسة الجسيمات التي تشتت الأشعة ، وبالتالي تركيب العينة المعرضة للتحليل بالأشعة ، ونظراً لأن طول موجة اشعة إكس تساوى طول الرابطة بين الذرات في البلورات ، لذلك يستخدم التحليل بأشعة إكس لفحص التركيب المتبلور للبوليمرات .

الطريقة العملية: تنتج اشعة (X) من انعكاس شعاع من الإلكترونات مشحونة بفولت عال عندما يسقط على سطح معدني في أنبوبة مفرغة ، حيث يمر من خلال نافذة مصنوعة من الميكا أو البريليوم . ويعتمد طول موجة اشعة إكس الناتجة على نوع السطح المعدني ، ومقدار الفولت الذي تشحن به الإلكترونات . وتوضع العينة المطلوب فحصها في صورة بلورة واحدة أمام الأشعة وتدار على جميع محاور الحركة .

استخدام اشعة إكس لفحص البوليمرات: تحضر عينة البوليمر في صورة فتيلة صغيرة ، بدلاً من فحص بلورة واحدة لصعوبة تحضير وعمل هذه البلورات الكبيرة الحجم . وتنتظم في فتيلة البوليمر الأماكن المتبلورة على اتجاه المحور الطولي للفتيلة ، حيث يأخذ شكل التشتت لاشعة إكس أقصا على شكل حلقات متعامدة على المحور الطولي للفتيلة وتسمى بالخطوط الطباقية Layer lines . وفي حالة البوليمرات غير المتبلورة أو الغير منتظمة unoriented نرى صورة التشتت لأشعة إكس بعد مرورها في عينة البوليمر على شكل حلقات كاملة الأستدارة حول مركز الشعاع . وتشبه في ذلك صورة الأشعة المشتتة من مساحيق المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير ، ويظهر ذلك في شكل (81 - ب) .

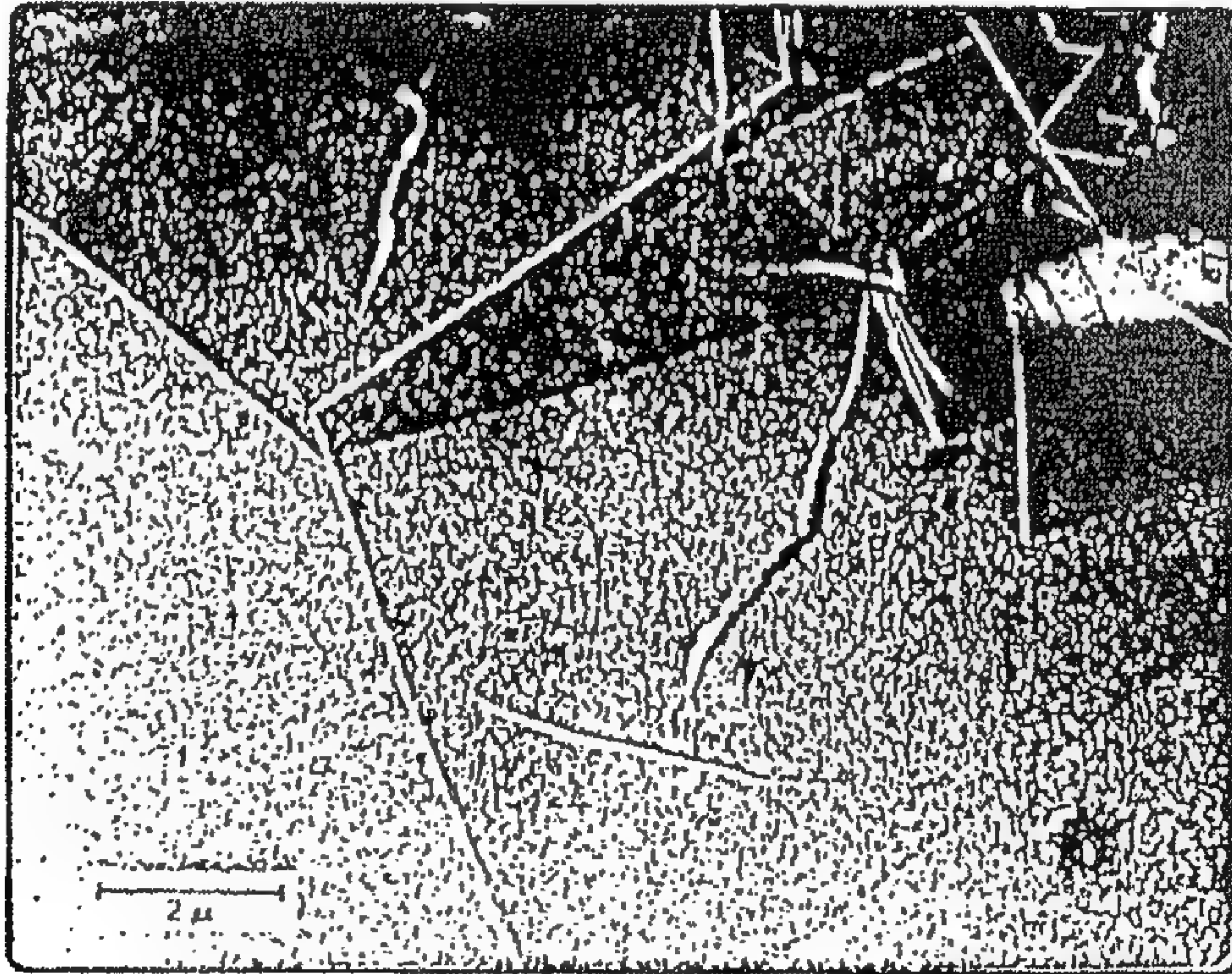


شكل رقم (81) صورة اشعة (X) لبوليمر متبلور (ا) وآخر غير متبلور (ب).

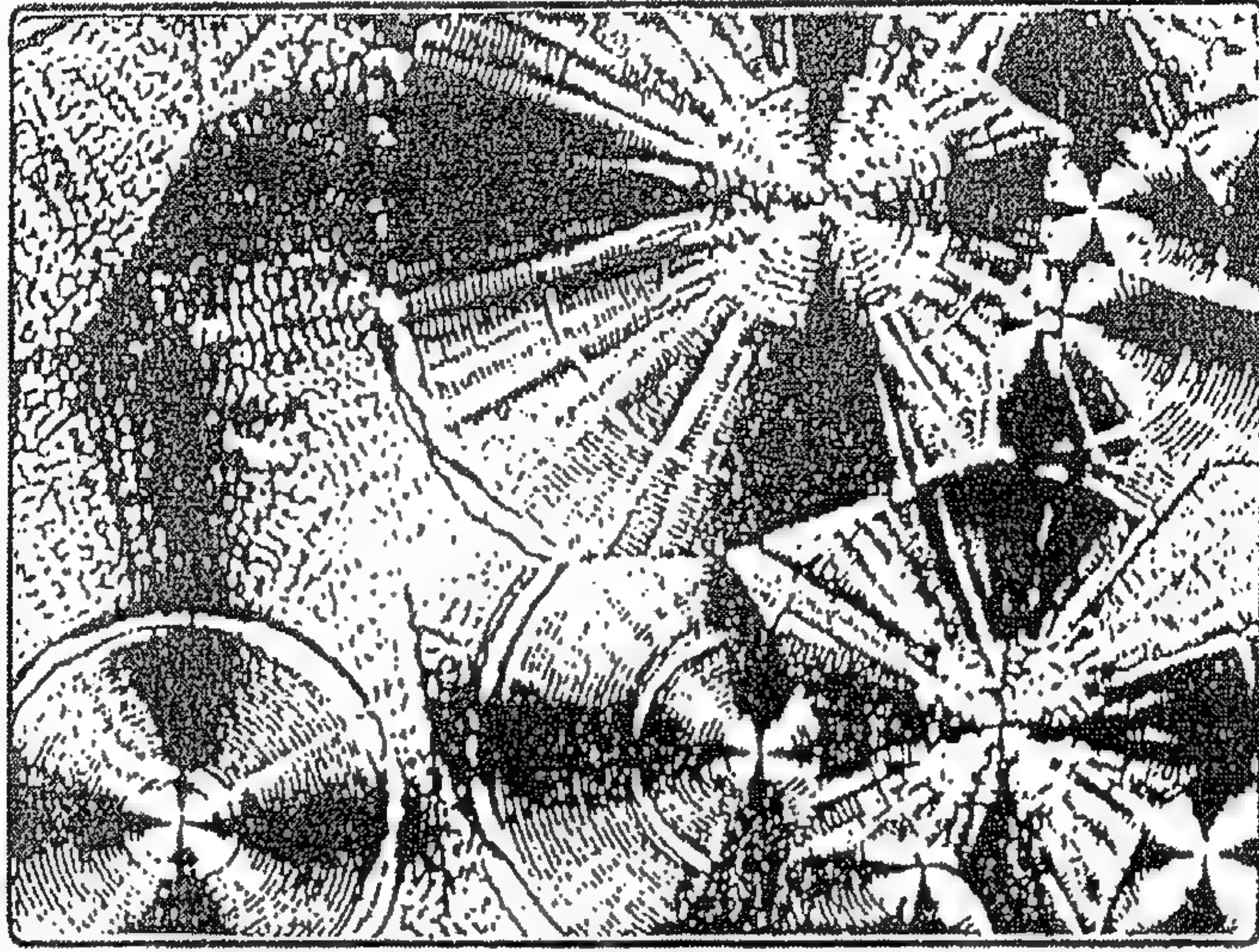
أما في حالة البوليمر المتبلور فإن صورة تشتت الأشعة تظهر على شكل بقع أو نقاط أو أقواس صغيرة شكل (81 - أ). ويمكن بقياس توزيع هذه الأقواس الصغيرة حساب درجة التبلور في البوليمرات، بعد الحصول على معلومات أخرى مثل طول الروابط وقيمة الزاوية بين الروابط وترتيب الذرات على طول جزيء البوليمر والذي يمكن معرفته من التركيب الكيميائي للبوليمر.

ثالثاً: استخدام الميكروسكوب (المجهر) في تحليل البوليمرات؛

يمكن استخدام العديد من أنواع الميكروسكوبات في عمليات فحص البوليمرات مثل الميكروسكوب الضوئي، وميكروسكوب الضوء المنعكس والذي يستخدم في حالة فحص الشكل الخارجي للبوليمرات الصلبة الغير شفافة. كما يمكن استخدام ميكروسكوب الضوء المنقول، وهو يصلح لفحص أفلام البوليمرات الرقيقة، كما يستخدم ميكروسكوب الضوء المتداخل لقياس السمك حتى مدى انجسترومات قليلة. وفحص بلورة منفرد للبوليمر مثل بلورة البولي إيثيلين. أما الميكروسكوب الإلكتروني فهو من أقوى الأجهزة الميكروسكوبية لدراسة تركيب البوليمرات المتبلورة حيث يمكن مشاهدة البلورة الواحدة من البوليمر.



شكل رقم (82) صورة بلورة منفردة من البولي إيثيلين كما تشاهد بالميكروسكوب الإلكتروني.



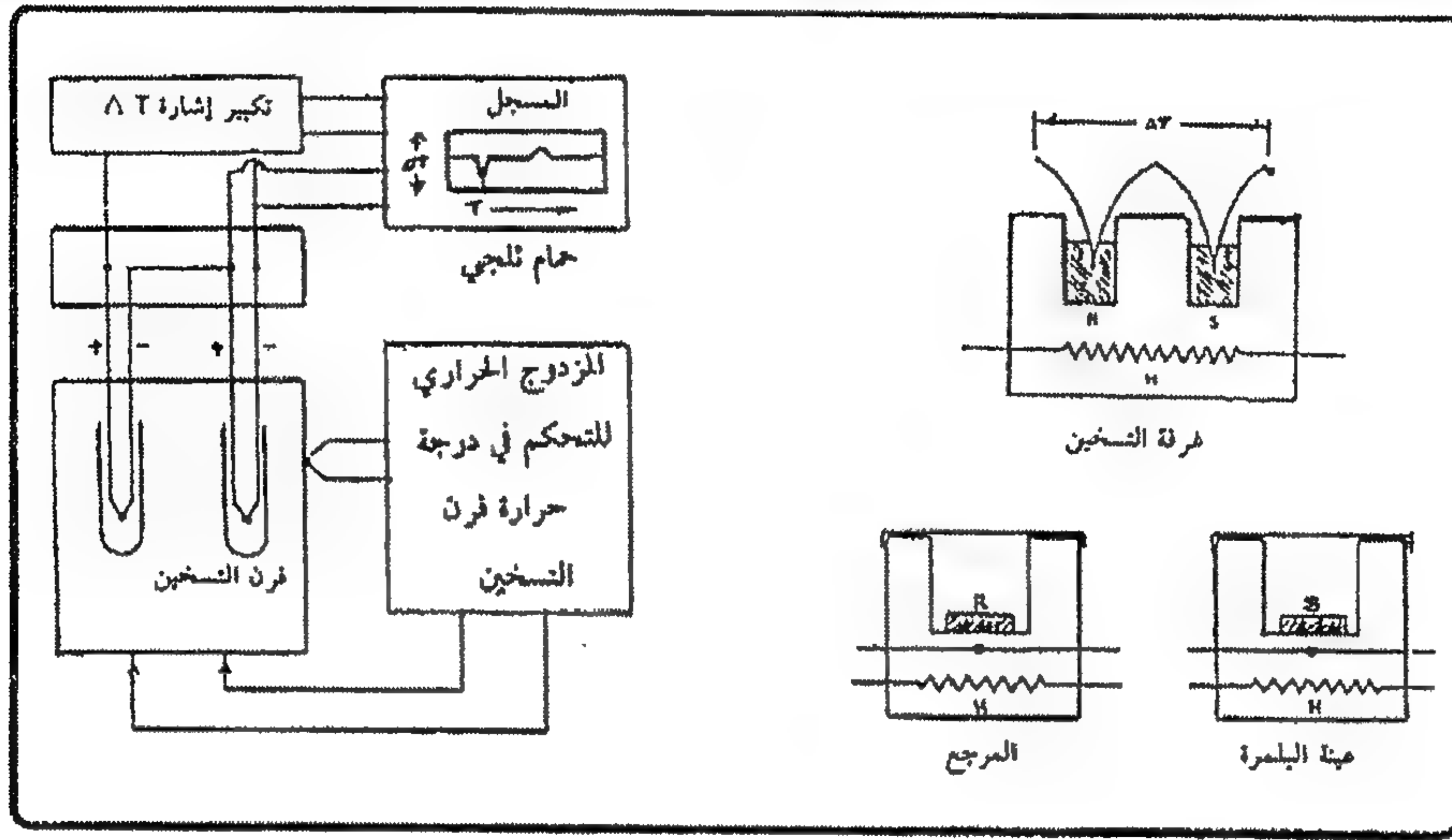
شكل رقم (83) صورة مقطعية توضح شكل البلورات الكروية.

رابعاً: التحليل الحرارى؛ بدأت طرق التحليل الحرارى فى عام 1962م ويتضمن الطرق الأتية: طرق الفحص التفاضلى الكالوريمترى - طرق التحليل الحرارى التفاضلى - التحليل الحرارى الوزنى - التحليل الحرارى الميكانيكى.

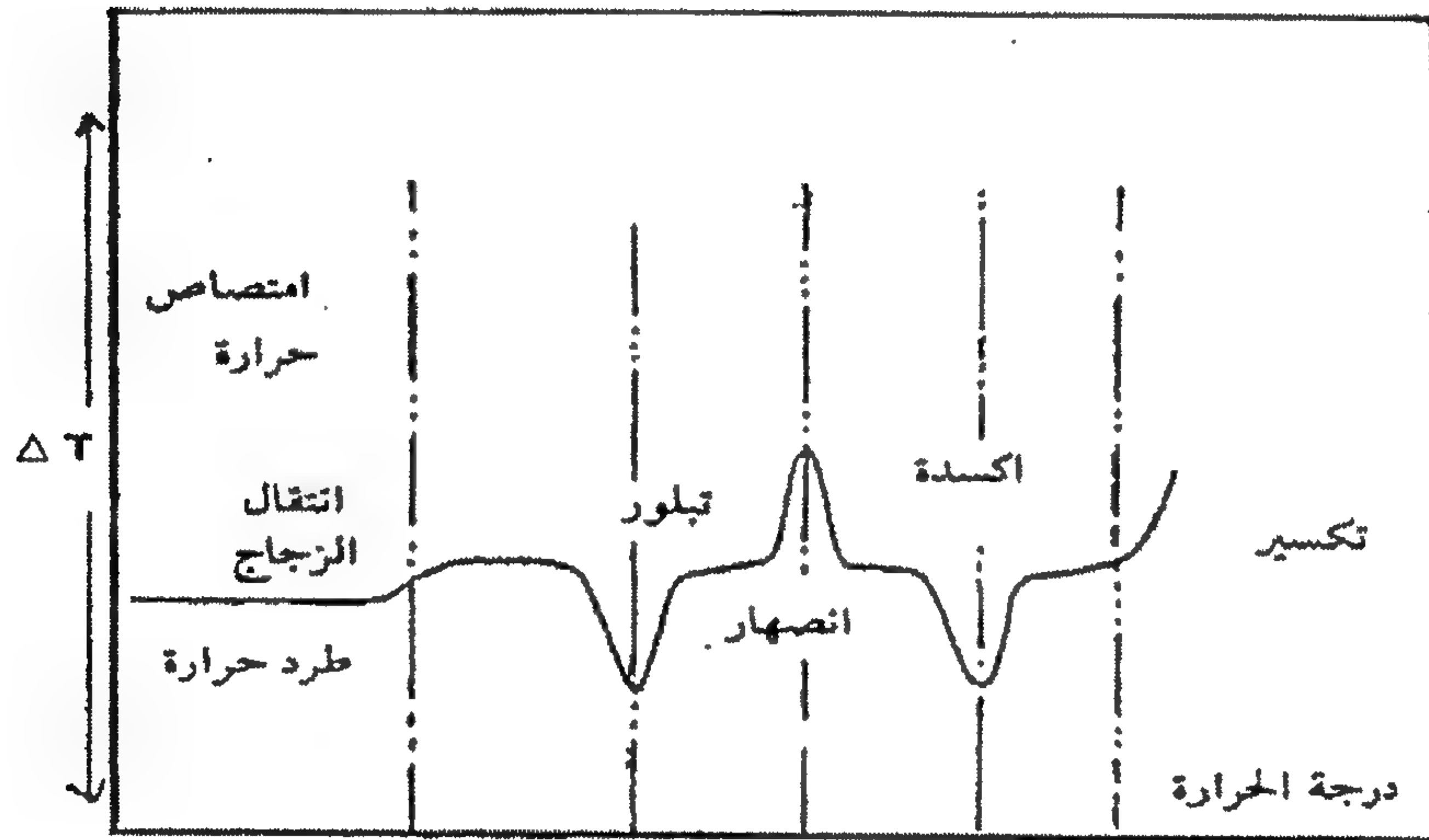
1 - طريقة التحليل الحرارى الكالوريمترى؛

(DSC Differential Scanning Calorimeter)

توضع قطعة صغيرة من العينة فى بوتقة مغلقة مصنوعة من الألومنيوم وتثبت فى وحدة التسخين بالجهاز، وفى مكان مجاور لها على وحدة التسخين توضع بوتقة مماثلة فارغة وتعمل كمادة المرجع، وبعدها يبدأ تسخين كل من العينة والمرجع بمعدل تسخين منتظم فى مدى الحرارة المطلوبة، ويوجد بالجهاز دائرة خاصة لقياس الفرق بين درجة حرارة العينة، ودرجة حرارة مادة المرجع لمدأيهما بالطاقة حتى تظل للعينة وللمادة المرجع نفس درجة الحرارة، ونتيجة لذلك ترسل إشارة تتناسب مع الطاقة المعطاة وتعبّر عن الفرق بين حرارة العينة وحرارة مادة المرجع والتي تسجل على محور المنحنى الصادى الذى نحصل عليه من الجهاز كما فى الشكل التالى.



شكل رقم (84) جهاز التحليل الحراري DTA و DSC



شكل رقم (85) منحنى التحليل الحراري من DSC

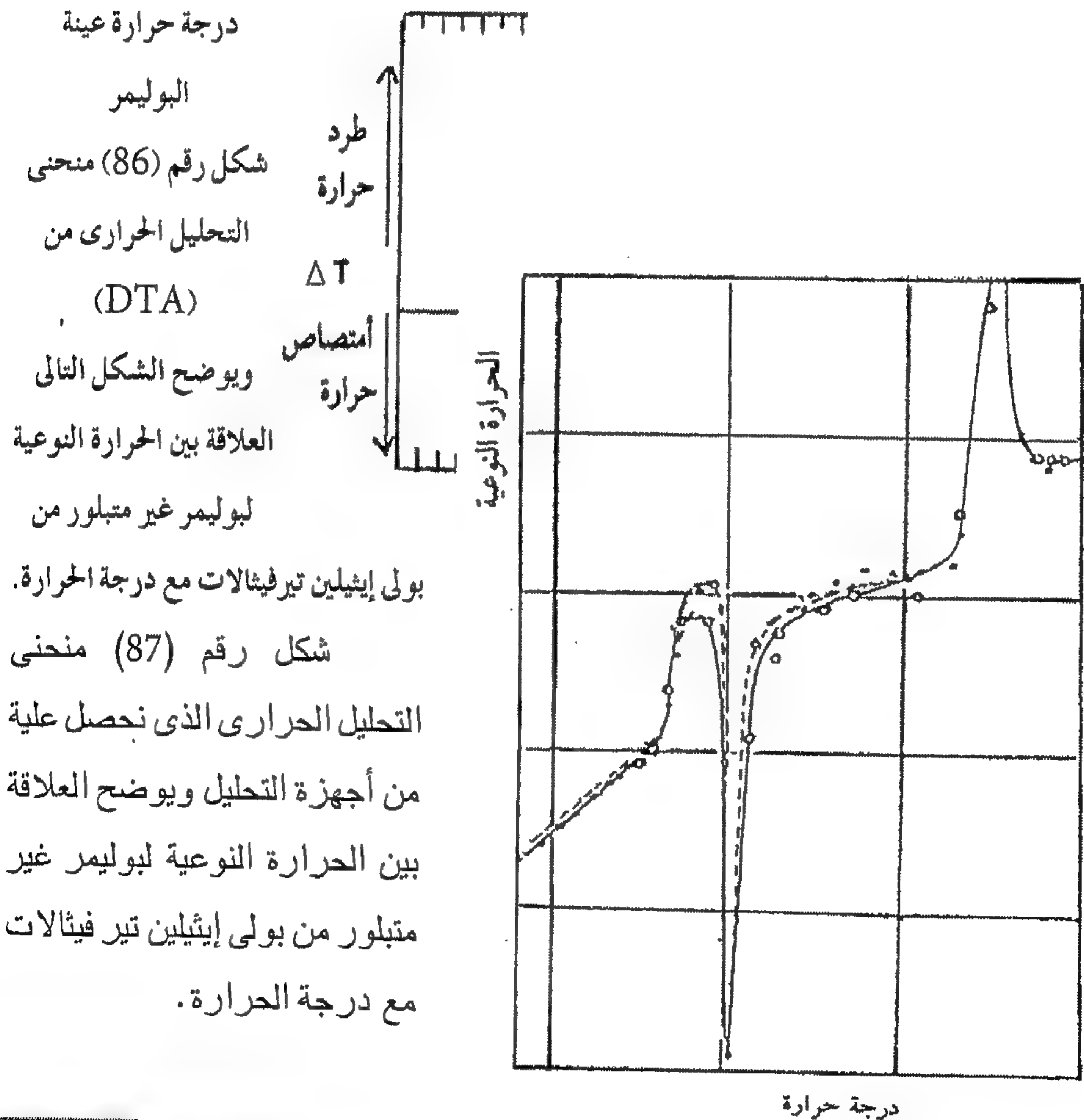
- ويظهر هذا الفرق في الشكل السابق في صورة:
- قمة متجهة إلى أعلى إذا كان الانتقال الحراري الذي تم مصحوباً بامتصاص الحرارة مثل حالة درجة الانصهار ودرجة حرارة الانتقال الحراري.

• أو قمة تتجه إلى أسفل إذا كان الانتقال الحرارى مصحوباً بطرد الحرارة كما يحدث فى حال تنظيم الجزيئات فى شكل متبلور خلال عملية التسخين، وهذا الفرق ΔT يظهر على محور المنحنى الصادى، وتظهر درجة حرارة العينة على المحور الآخر وهو المحور السينى.

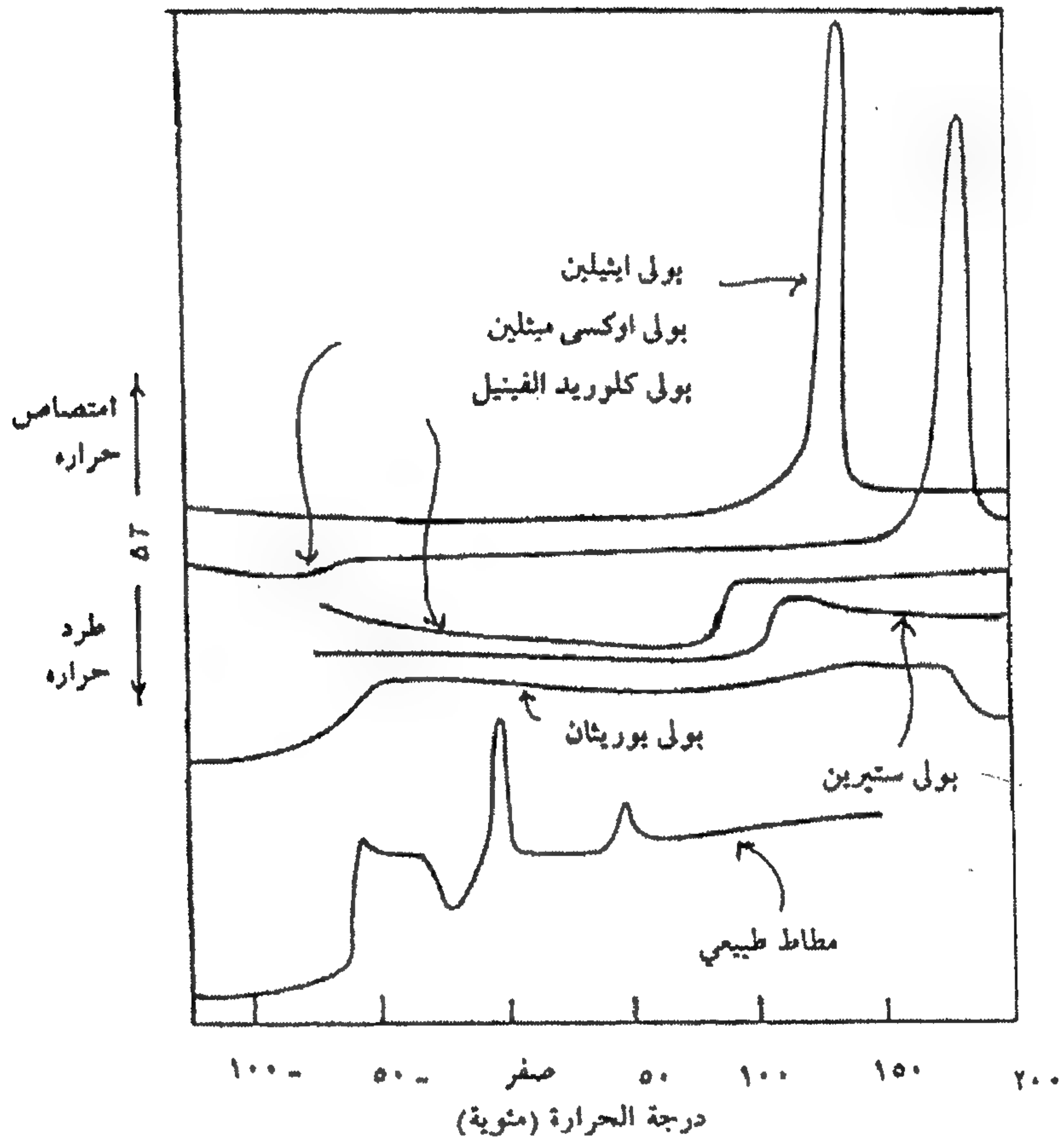
2 - طريقة التحليل الحرارى التفاضلى:

DTA: Differential thermal analysis

يتم فى هذ الطريقة قياس الفرق بين درجة حرارة العينة ومادة المرجع مباشرة، ويسجل على المحور الصادى من المنحنى، كما فى الشكل التالى.



ويلاحظ أن المنحنى يرتفع خطياً مع درجة الحرارة (عند درجة حرارة منخفضة)، وبعد ذلك يرتفع بشكل حاد عند درجة حرارة الانتقال الحراري (80-60 م 5)، وبعد هذه الدرجة فإن حركية جزيئات البوليمر تتسبب في بدء تنظيم جزيئات البوليمر في الشكل المتبلور، وعند درجة الحرارة التي يستكمل فيها هذا التبلور (عملية طاردة للحرارة) ينخفض المنحنى بشكل حاد باستمرار رفع درجة الحرارة، ثم بعد ذلك وعند الدرجة التي ينصهر فيها البوليمر يحدث صعود حاد في المنحنى.

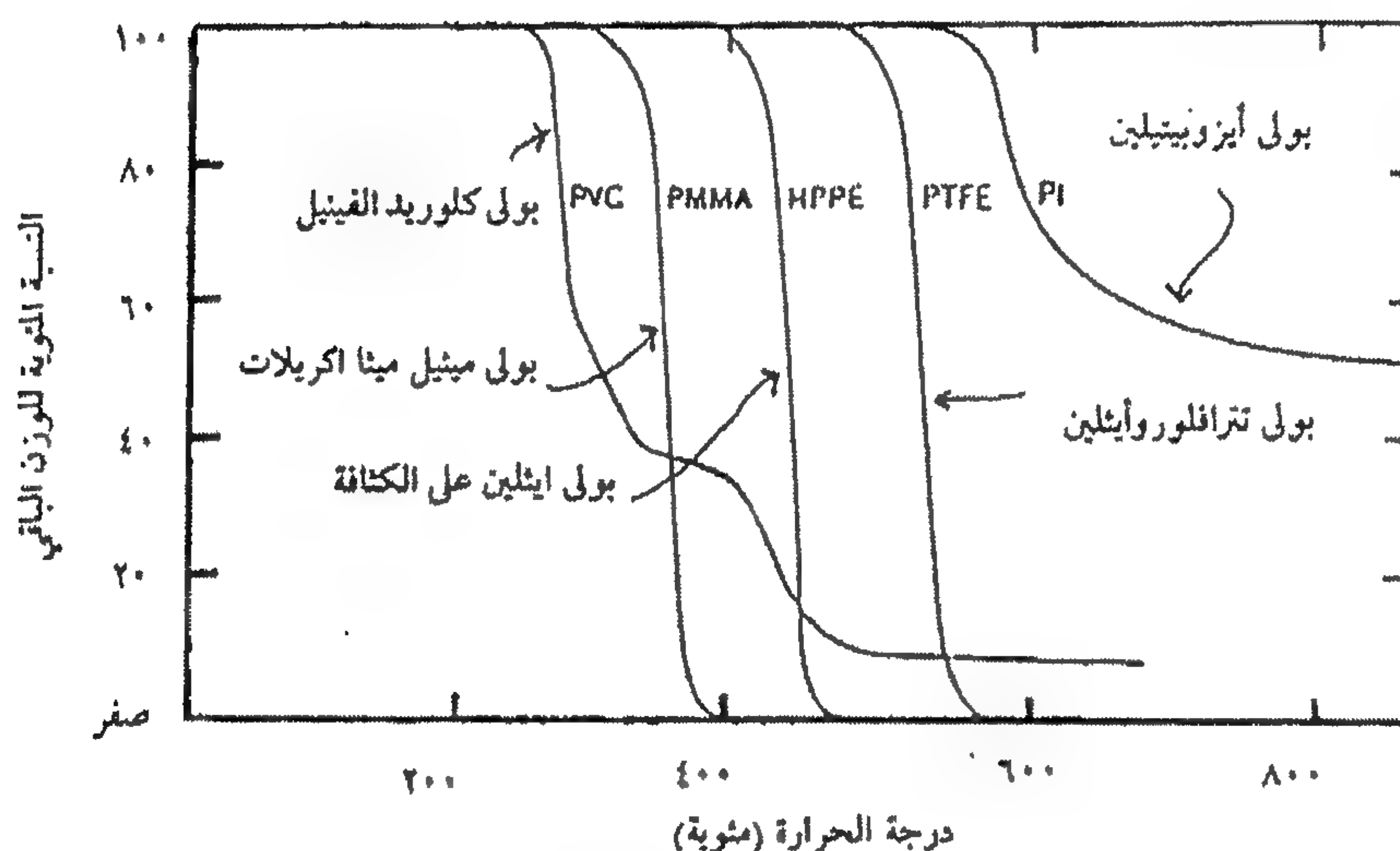


شكل رقم (88) منحنيات (DSC)

لبعض البوليمرات المألوفة حيث تظهر قمم المنحنى عند درجات الانتقال الحراري.

3 - التحليل الحراري الوزني: TGA

يستخدم في هذه الطريقة ميزان حساس كهربى توزن به عينة صغيرة من المادة أثناء تسخينها لمعدل تسخين منتظم. ونعطي هذه الطريقة صورة عن درجة ثبات البوليمرات عند تسخينها بمعرفة الحرارة التي ينتج عنها إتلاف تام للبوليمر عند تسخينه، كما تفيد في إعطاء فكرة عن تسلسل المكونات في البوليمرات المختلفة.



شكل رقم (89) نتائج فحص عينات من بوليمرات مختلفة بطريقة TGA مع معدل تسخين 5م5 /دقيقة والثبات الحرارى النسبى للبوليمرات الموضحة قيس على أساس النسبة المئوية لفقد الوزن من البوليمرات الموضحة وفي غاز من النيتروجين.

- بوليمر بولى كلوريد الفينيل يفقد أولاً حامض الهيدروكلوريك، وبعد ذلك فإن الخليط المتبقى من العمود الفقرى لسلسلة البوليمر، وباقى البوليمر الذى لم يحدث له تغيير، يتم إتلافه إذا رفعت درجة الحرارة إلى 400م5. فى حين أن بوليمر بولى ميثيل ميثا أكريلات وبوليمر البولى إيثيلين الخطى وبوليمر تترافلوروايثيلين تتكسر تماماً وبمعدل منتظم عند تسخينها إلى مواد متطايرة. أما البولى إيميد وهو نوع من البلورات السائلة فإنه يتكسر جزئياً عند درجة حرارة 580م5.

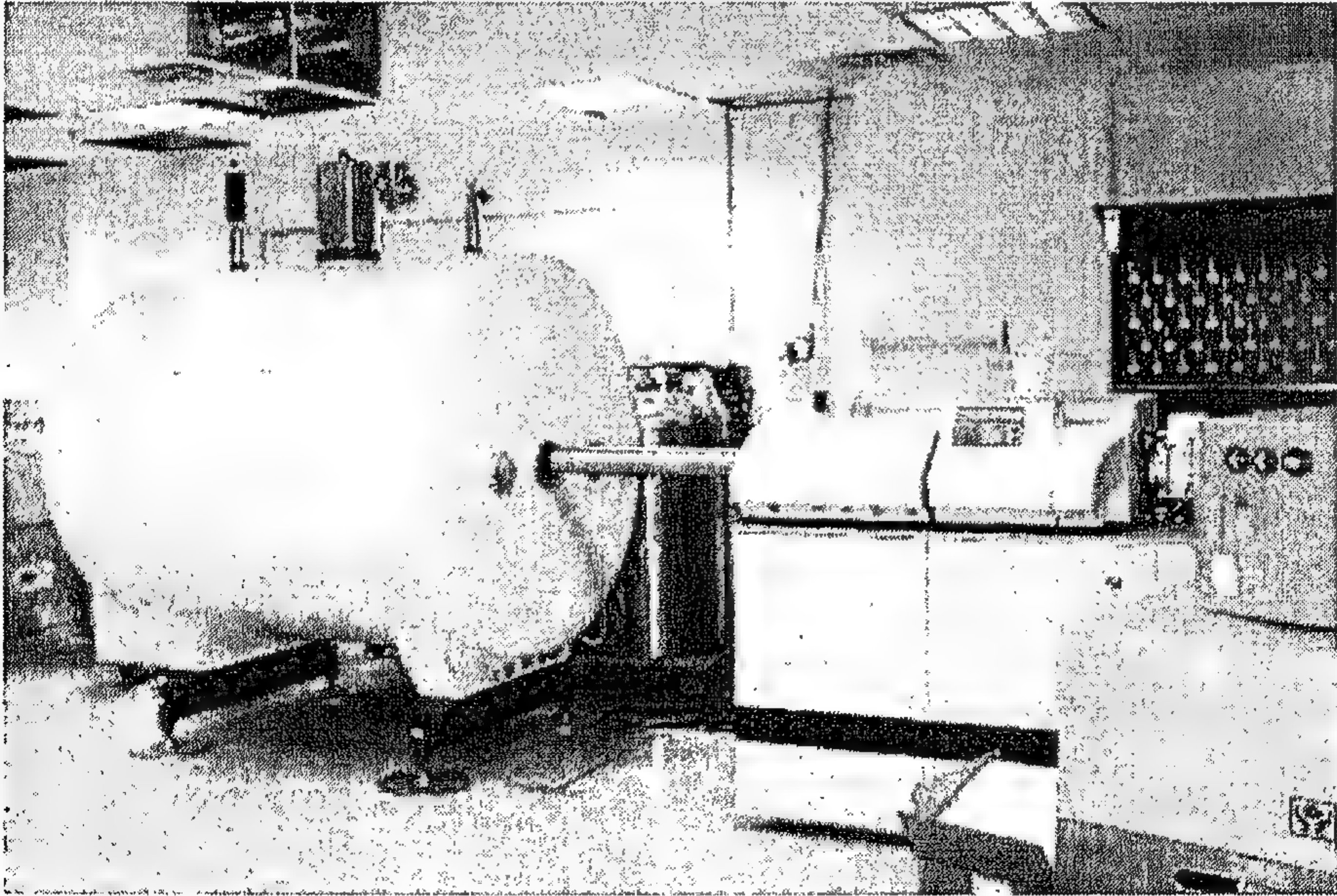
4 - طرق التحليل الحرارى الميكانيكى؛

تقاس فى هذه الطريقة الاستجابة الميكانيكية للبولىمرات عند تغيير درجة الحرارة، ومن أمثلة هذه القياسات الميكانيكية منحنى الشد والأستطالة وقياس معامل التماسك modulus

خامساً: طرق تحليل نواتج تفاعل تكسير البولىمرات؛

توجد طريقتان لتعيين نواتج تفاعل تكسير البولىمرات وذلك لتحديد وتحليل نوع البولىمرات ذات الوزن الجزيئى الأصغر والتي تنتج من التكسر وهما: طيف الكتلة وكروماتوجرافى الغاز.

1 - طيف الكتلة: يتم فى هذه الطريقة تعريض البولىمر لتكسر حرارى لإنتاج بولىمرات ذات وزن جزيئى أصغر، وتتكثف هذه المركبات عند درجة حرارة منخفضة (الهواء السائل)، ويتم بعدها تبخيرها وتأيئنها وفصلها طبقاً لكتلة وشحنة كل منها وذلك من خلال تعرضها إلى مجال كهربى مغناطيسى فى جهاز طيف الكتلة العادى، ويمكن بذلك معرفة تركيب البولىمرات ذات الوزن الجزيئى الصغير الناتجة من التكسير، وبالتالي التأكد من تركيب البولىمر الأسمى.

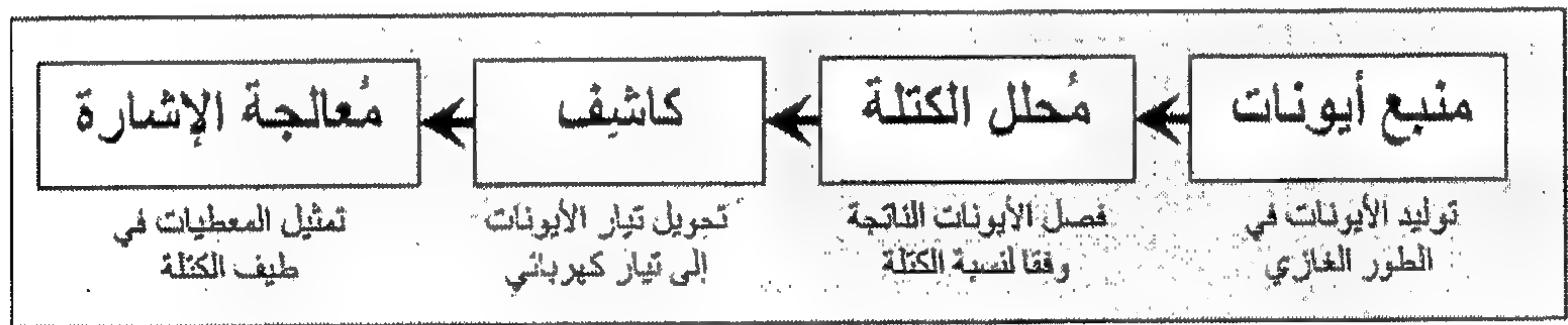


شكل (90) صورة لجهاز مطياف الكتلة.



ومطياف الكتلة Mass spectrometry هو تقنية تحليلية لتحديد العناصر المكونة لمادة أو جزيء ما. ويستخدم أيضاً لتوضيح البنى الكيميائية للجزيئات والمركبات الكيميائية. ويعتمد مبدأ عمل مطياف الكتلة على تشريد المركبات الكيميائية لتوليد جزيئات مشحونة وقياس نسبة كتلتها إلى شحنتها. . تجري العملية في مطياف الكتلة بوضع العينة في الجهاز ، حيث تتأين المركبات بطرق مختلفة (مثلاً بنفسها بحزمة إلكترونية) ، مما يشكل الأيونات المشحونة. تحسب نسبة الكتلة للشحنة لهذه الجزيئات من حركة هذه الأيونات ضمن حقول كهرومغناطيسية. ويتكون جهاز مطياف الكتلة من ثلاث وحدات: منبع للأيونات يشطر جزيئات العينة إلى أيونات. وجهاز تحليل يفرز الأيونات بحسب كتلتها عن طريق تطبيق حقول كهرومغناطيسية. ومكشاف لقياس قيمة مؤشر الكمية وبذلك تعطى بيانات لحساب وفرة الأيونات الملتقطة. ولمطياف الكتلة استخدامات كمية ونوعية، تشمل تحديد هوية المركبات المجهولة، وتحديد التركيب للعناصر في الجزيء، وتحديد بنية المركب بمراقبة شظائيه. كما يستخدم في تحديد كمية مركب ما في العينة أو لدراسة كيمياء الأيونات في

الءور الءازى (ءىماء الأىونات والءسىماء الءىاءىة فى الفراء). ىسءءء مطىاف الكءلة ءالىاً فى معامء الءللل الءى ءءرس الءصاءص الفىزىاءىة والءىماءىة والبلولوءىة لطف واسع من المركباء. ومطفاف الكءلة هو ءهاز اءءرعه فرانسىس أسءون وىعءء مباءأ عمله على أن الءسىماء المشءونة عءءما ءءءل مءالاً مغناطىسىا منتظماً، بءىء يعامء اءءاهه اءءاه ءركءها، فإنها ءأء مسارات ءائرىة ءءناسب أنصاف أءارها مع كءلة الءسىم المشءون. وىمكن بواءسة هذا الءهاز قىاس نسبة الكءلة للشءنة وفصل الءسىماء المءءلفة بهذا المءءار عن بعضها سواء كانت ذرات أو أىونات أو ءزىئات. و هو ىسمح بقىاس q/m لذرة مءأىنة (ءىء m كءلة الاىون و q شءنءه) وبعءءىء كءلة الذرة، وقد لعبء المطفافىة ءورا كءىراً فى ءراسة النظائر. وىءكون المطفاف من منبع أىونات Ion source/مءل الكءلة Mass Analyzer/كاشف Detector



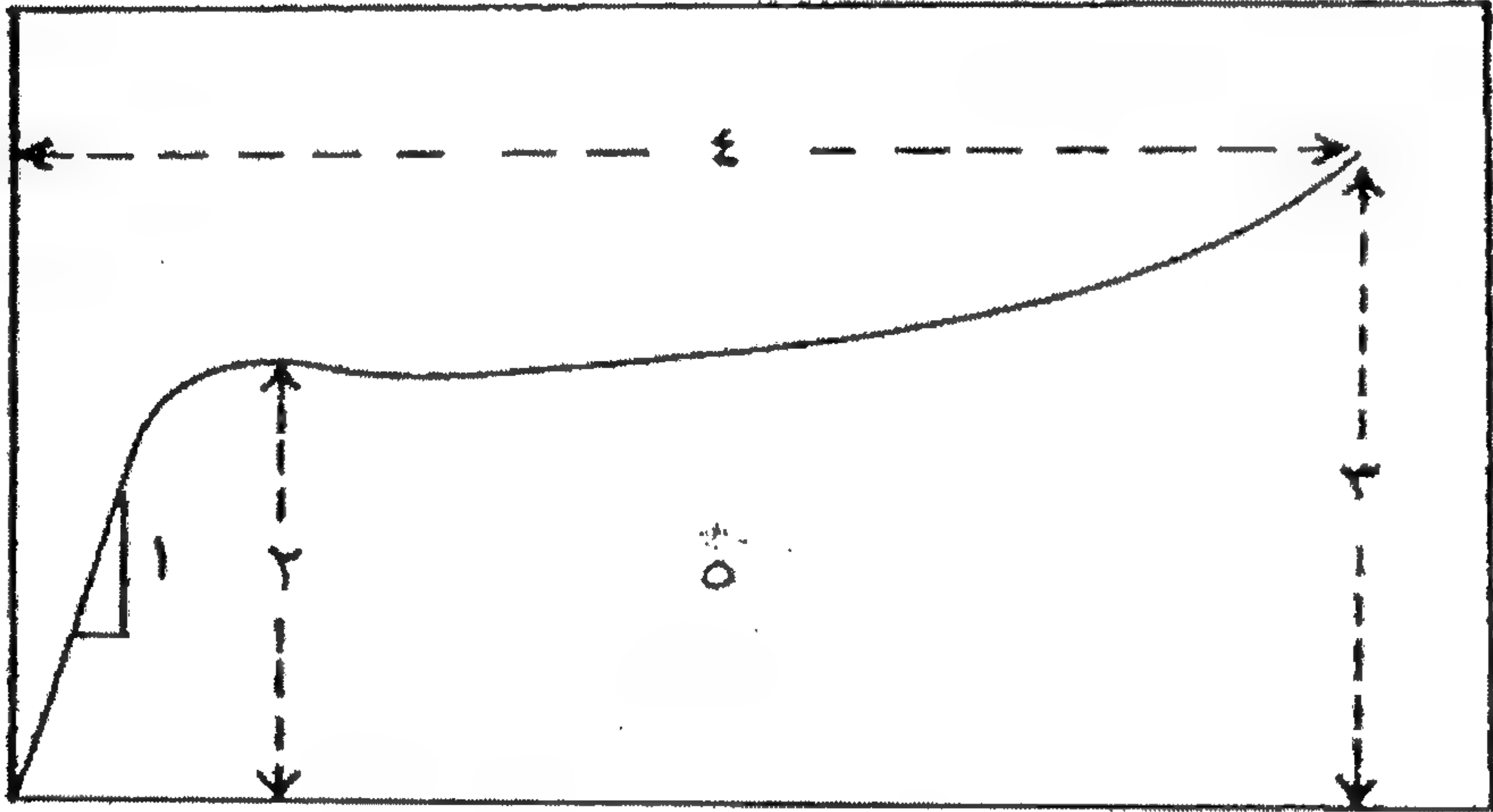
2 - كروماءوءرافى الءاز: ىءم فى هءة الطرىقة فصل مءونات غازىة أو مءطاىرة ناءءة من ءكسىر البولىمرات من ءلال مرور صنف غازى مءءرك على صنف سائل أو صلب ءابء، وىءم فصل المءونات المءءلفة عن بعضها بالأمءصاص على السطح، أو الأمءصاص الذى ىءء بمءءل مءءلف لكى مءون، ءىء ءظهر فى الءهاز المسءءءم إشاءة كشف معىنة ءءناسب مع ءركىز الفورى للمءون فى ءىار الءازى.

سادساً: طرق الءللل الكىماءى؛ لا ءءلف طرق الءللل الكىماءى لءمىىز البولىمرات عن طرق الءللل الكىماءى للمركباء ذات الوزن الءزىئى الصءىر، طالما أنه ىمكن ءعءل الطرىقة ءءى ءناسب ءللل البولىمرات، مءل العمل على زىاءة ذوبان البولىمر لعمل مءلول مئة. وفى ءالة البولىمرات الءى لا ءذوب بسهولة ىمكن طءنها لءعرىض أكبر قءر من السطح للءفاعى، وءعلىق البولىمر فى الماء أو أى مءىب مناسب.

سابعاً: الأختبارات الميكانيكية للبوليمرات.

خصائص الشد والأستطالة في البوليمرات:

تعد خصائص الشد والأستطالة من الخصائص الهامة التي تحدد مدى صلاحية البوليمرات في الاستخدامات الصناعية، وهي مقدار تحملها لقوى الشد المختلفة التي تتعرض لها، وهي تدرس من خلال منحنى الشد والأستطالة stress-strain curve ويمكن الحصول عليه من جهاز قياس قوة الشد، وذلك بتعريض العينة لعملية شد تتم بمعدل منتظم حتى يتم قطعها.



الاستطالة

شكل رقم (92) منحنى الشد والأستطالة

ويمكن تعريف القيم المختلفة للصفات الميكانيكية والتي تظهر من المنحنى كالآتي:

1 - قوة التماسك stiffness: تقاس بما يعرف بمعامل التماسك modulus ويمثلة درجة ميل الجزء الأول من منحنى الشد والأستطالة.

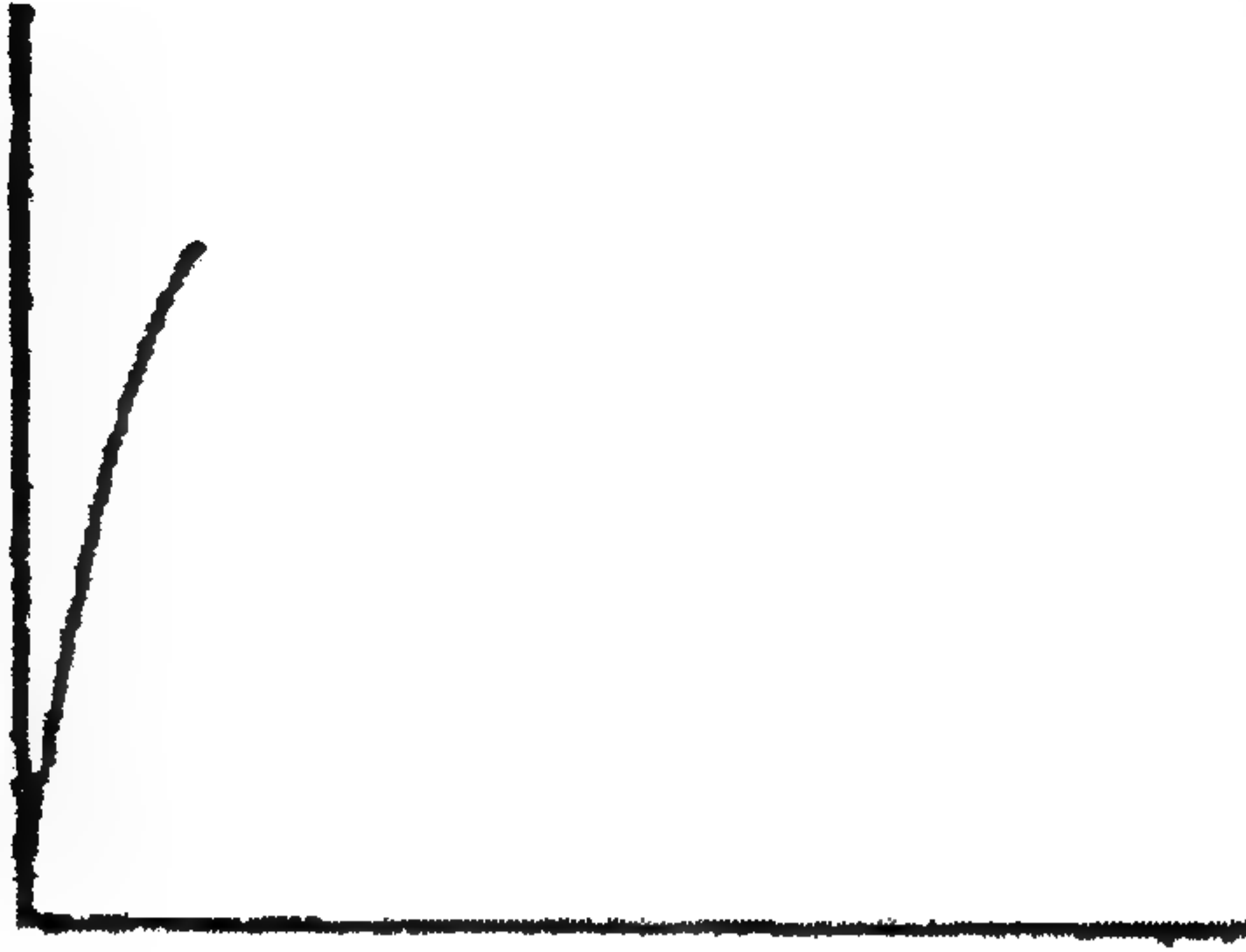
2 - قوة الشد عند فقد المقاومة للشد yield stress: هي كمية الشد التي تفقد عندها العينة المقاومة للشد (أي تفقد العينة عندها تماسكها تماماً) وتستمر بعدها عملية الأستطالة فقط حتى تقطع العينة.

3 - قوة الشد القصوى ultimate strength: ويمثلها مقدار الشد الذي يتحدد على إحداثي الشد مقابل النقطة التي يتم فيها القطع ووحدات القياس لهذه الكمية تكون بالكيلوجرام/السنتيمتر المربع.

4 - الأستطالة عند القطع ultimate elongation: وهى كمية الأستطالة التى تحدد على إحداثي الأستطالة من المنحنى عند النقطة التى يتم فيها قطع العينة.

5 - درجة التحمل (المتانة) Toughness: هذه الكمية تمثلها المساحة تحت منحنى الشد والأستطالة (المنطقة المحصورة حتى نقطة القطع).
منحنيات الشد والأستطالة لخمس أنواع من بوليمرات البلاستيك:

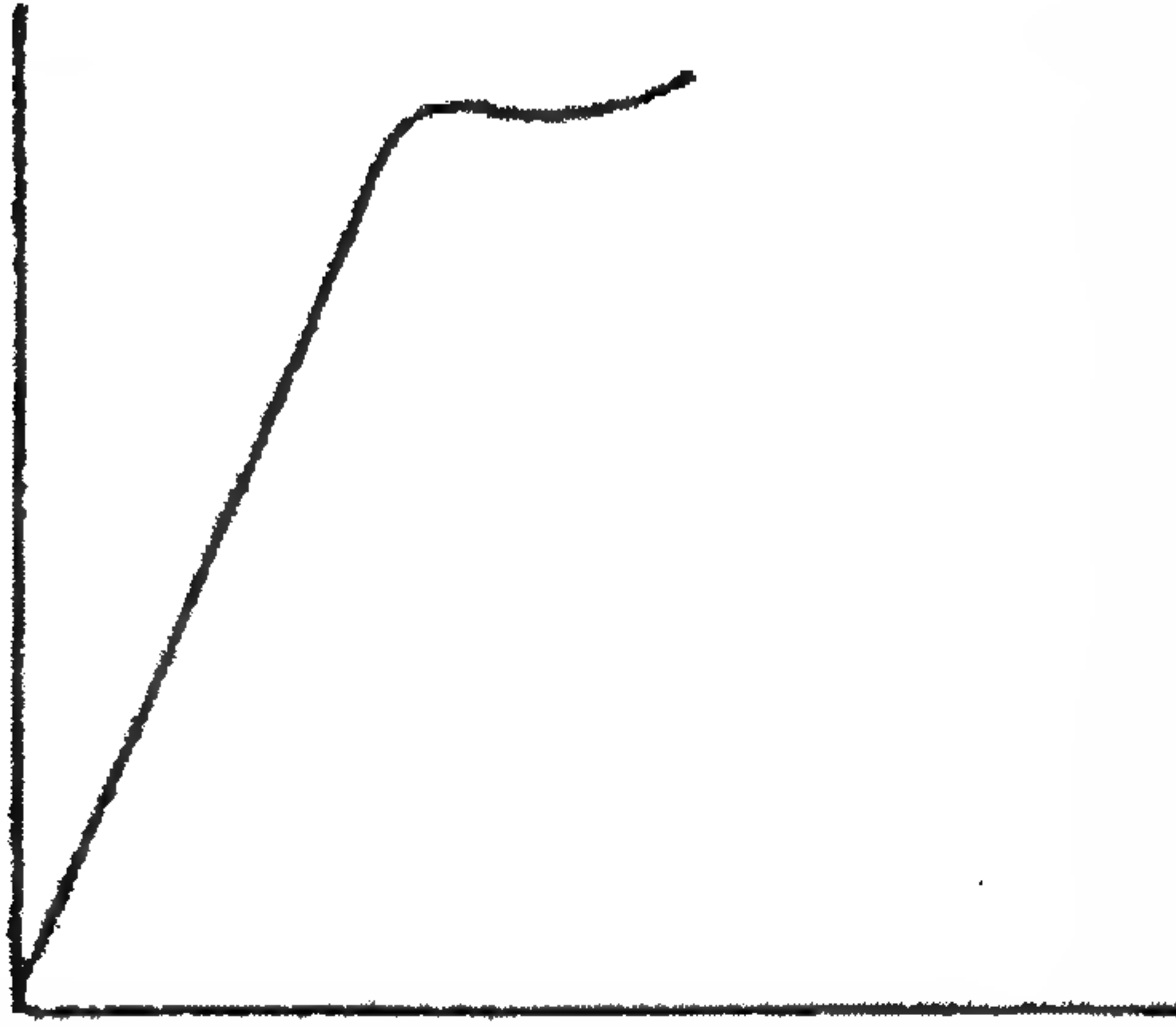
يلم له درجة تماسك عالية وله درجة متوسطة لتحمل الشد.



شكل رقم (93) بوليمر له درجة تماسك عالية و درجة متوسطة لتحمل الشد.

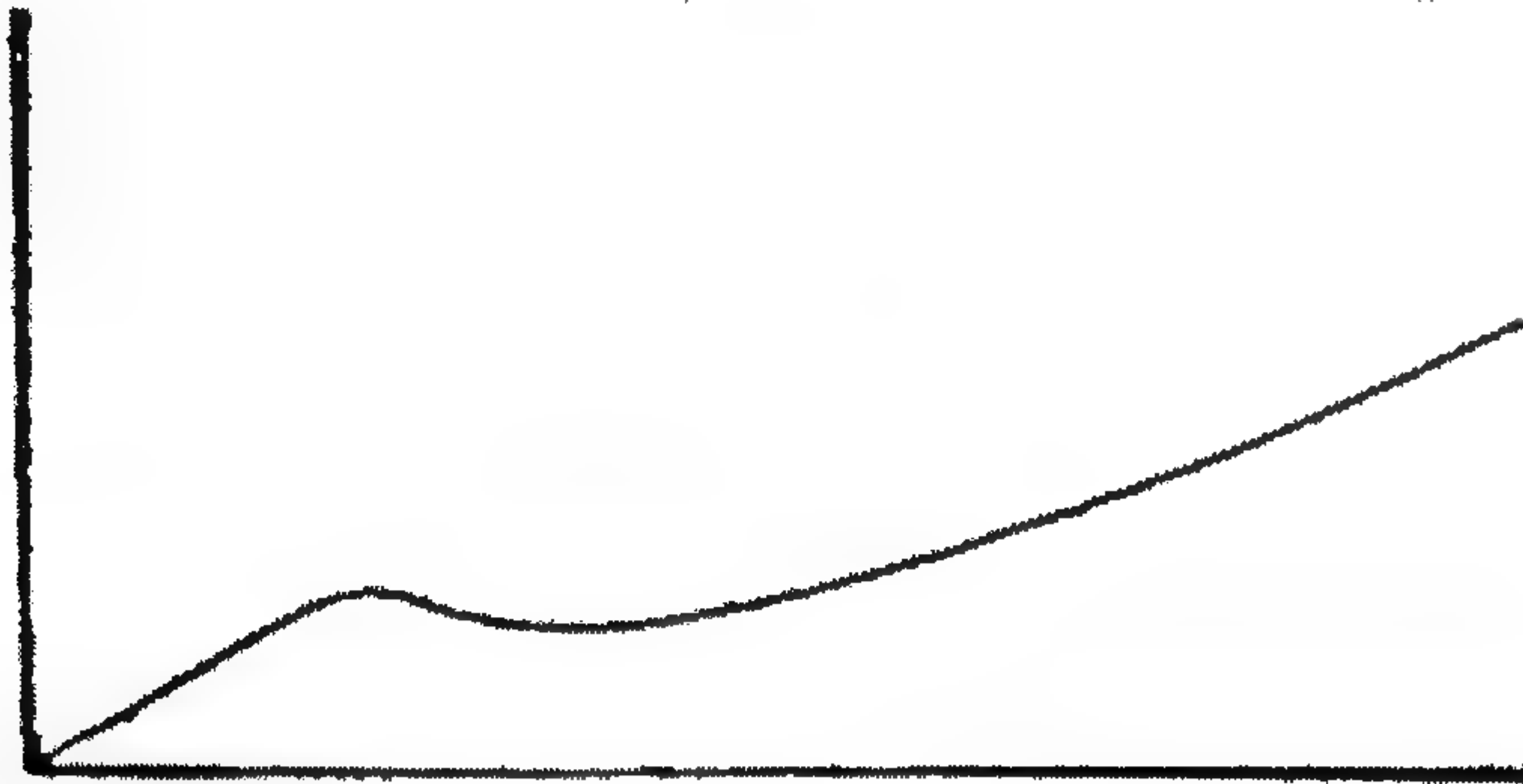


بلمر له درجة تماسك عالية جداً ولكنه هش
لا يتحمل الشد.



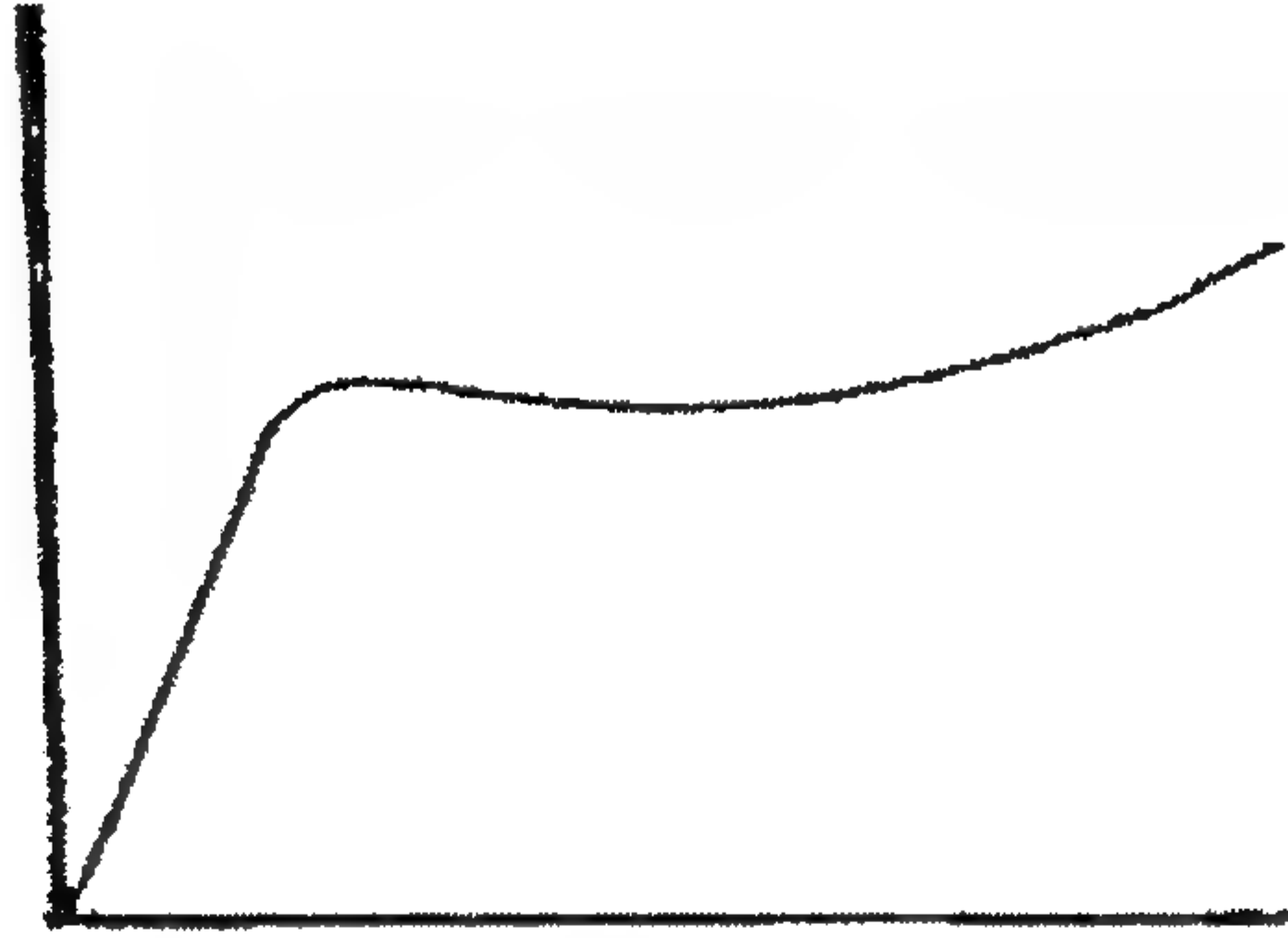
شكل رقم (94) بوليمر له درجة تماسك عالية جداً ولكنه هش لا يتحمل الشد.

بلمر له درجة تماسك منخفضة ولكن له درجة عالية
لتحمل الشد.



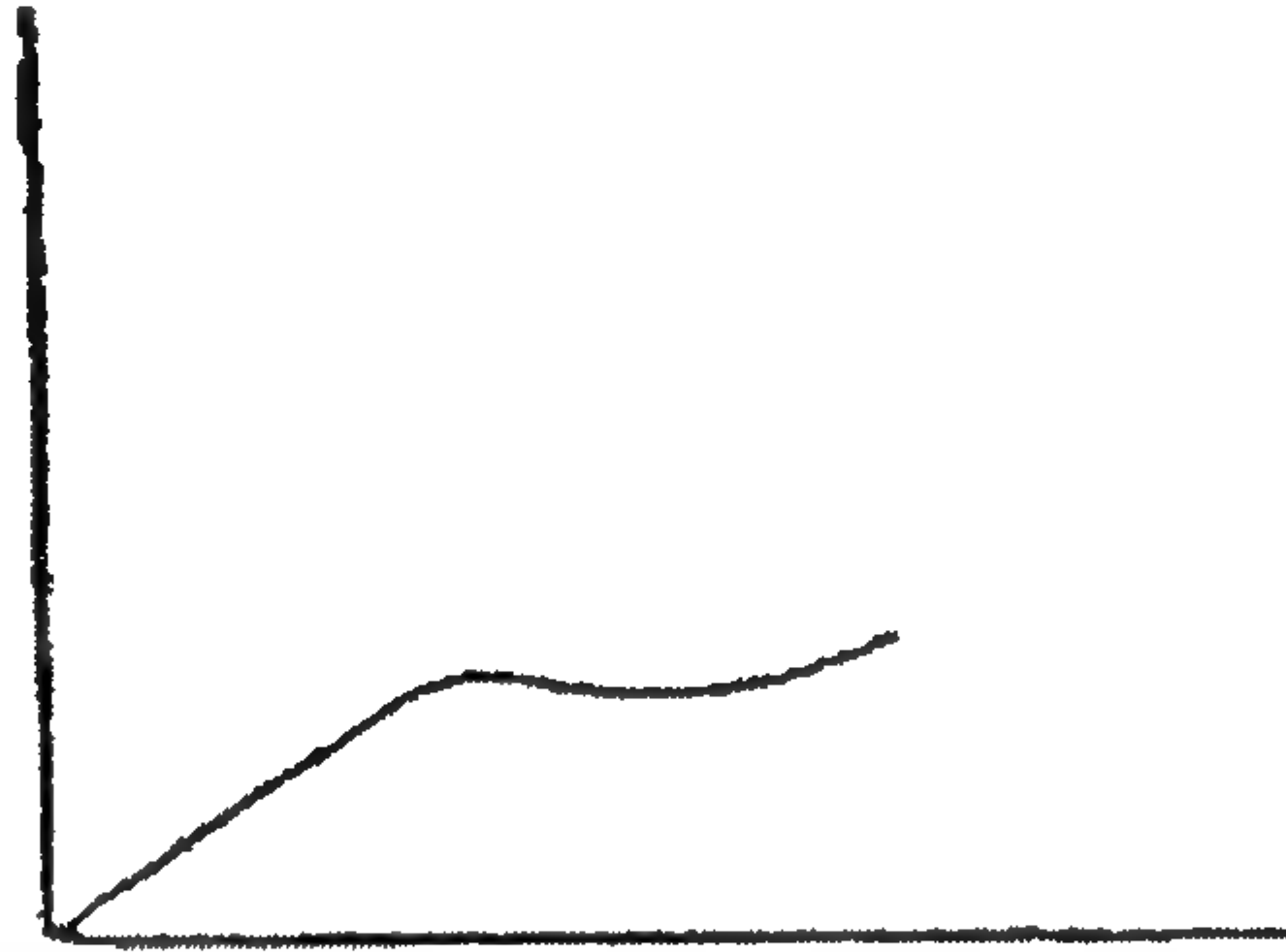
شكل رقم (95) بوليمر له درجة تماسك منخفضة ولكن له درجة عالية لتحمل الشد.

بلمر له درجة تماسك عالية ودرجة عالية لتحمل الشد.



شكل رقم (96) بوليمر له درجة تماسك عالية ودرجة عالية لتحمل الشد.

بلمر له درجة تماسك منخفضة ودرجة منخفضة لتحمل الشد.



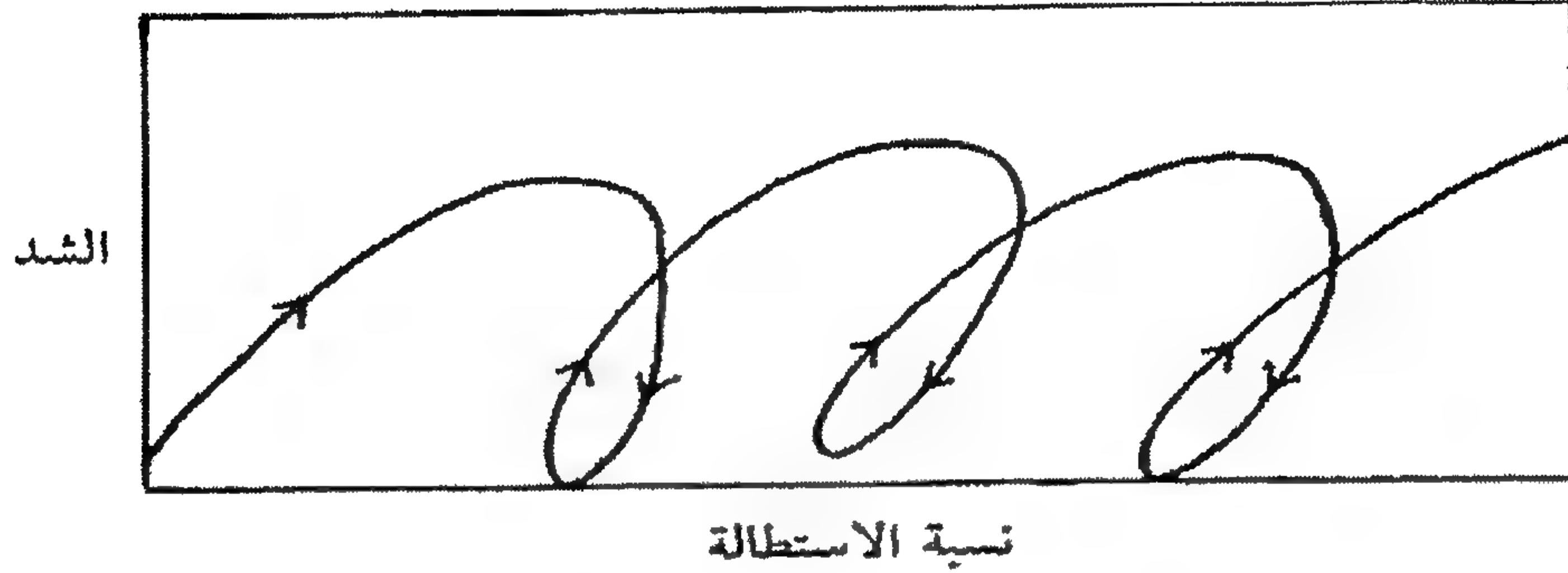
شكل رقم (97) بوليمر له درجة تماسك منخفضة ودرجة منخفضة لتحمل الشد.

ثانياً: الاختبارات الرئيسية الأخرى لقياس الصفات الميكانيكية:

1 - اختبار إضعاف البوليمر (الكال Fatigue):

عند تعريض عينة البوليمر إلى قوة ميكانيكية دورية معادة، فإن العينة تقطع عند قوة أقل بكثير من القوة اللازمة لقطع العينة عند تعريض العينة لقوة الشد بطريقة الشد

المستمرة في مرة واحدة. وتسجل النتائج في صورة منحنى للشد مقابل عدد من الدورات حتى يحدث قطع العينة، كما هو موضح بالشكل التالي.



شكل رقم (98)

ويرجع إضعاف العينة بالقوة الدورية إلى إمتصاص العينة (والتي لا تكون لها صفات مطاطة كاملة) لطاقة التشغيل، ويؤدي ذلك إلى رفع درجة حرارة العينة، ويؤدي ذلك بدوره إلى تلف وقطع العينة بسرعة.

2 - اختبار مقاومة الصدمات impact strength؛

في هذا الاختبار تعرض العينة إلى خبطة مفاجئة من بندول لة ثقل معين، وتسبب هذه الصدمة في تمزق العينة. وتحدد قوة الصدمة بمقدار ثقل البندول الذي تسبب في تمزق العينة. وبالنسبة لتمزق عينات البوليمرات المختلفة هناك نوعان من التمزق وهما:
أ- التمزق الهش brittle breaking: يحدث في المواد التي يحدث لها تلف دائم قبل نقطة التمزق.

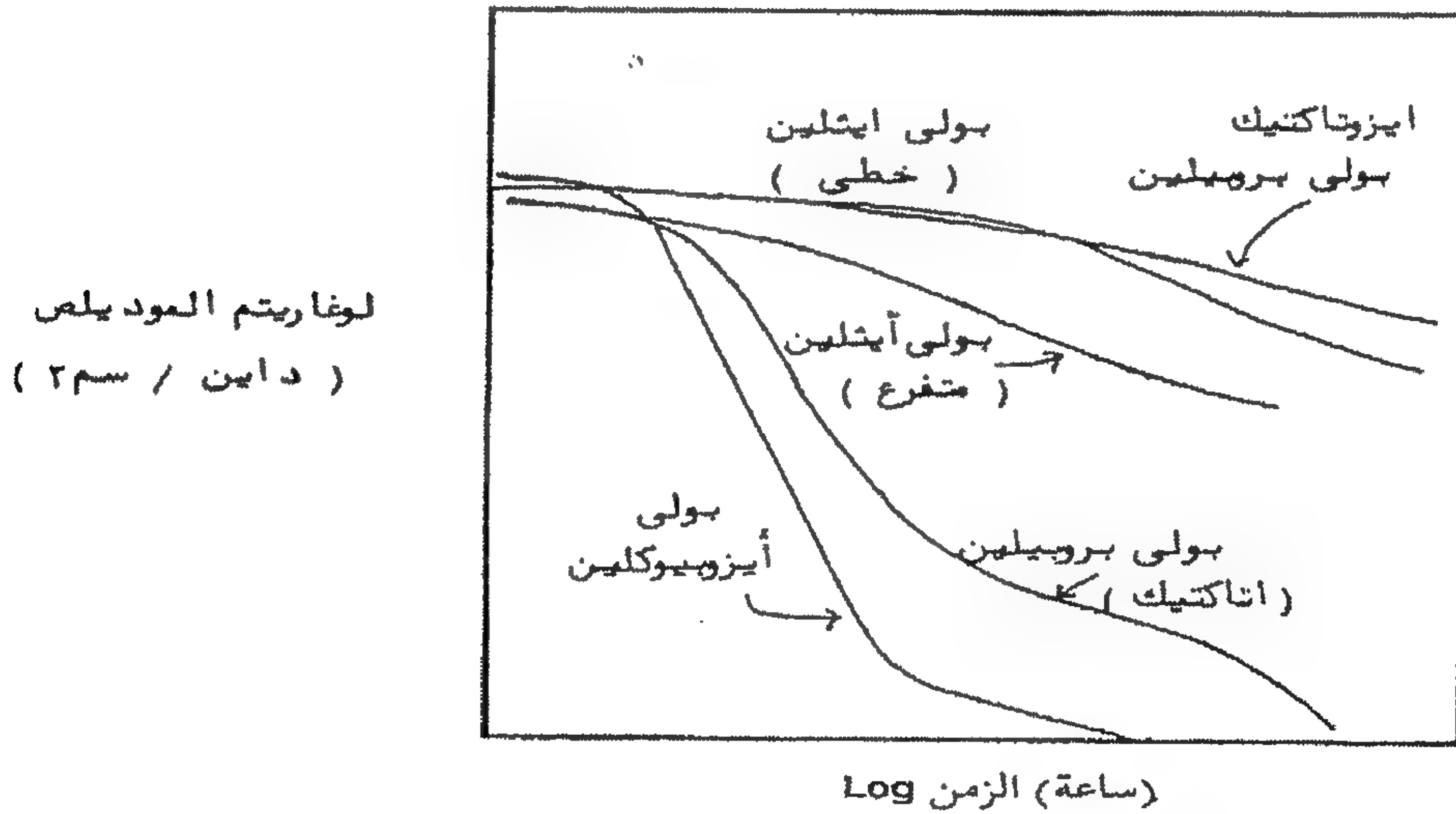
ب- التمزق الأطراقي ductile breacking: يحدث في البوليمرات أو في المواد التي تكون لها صفات مطاطية حتى نقطة التمزق، ولذلك فإن التمزق الأطراقي لا يصاحبه تلف دائم للأجزاء المقطوعة.

3 - اختبار مقاومة التمزق Tear resistance؛ تعتبر من الخواص الهامة جداً في البوليمرات التي تستخدم كأفلام للتغليف، على سبيل المثال، ويجرى اختبار مقاومة التمزق بقطع العينة بسكين حاد، ثم شد طرفي القطع بجهاز خاص لأتمام تمزق العينة وقياس القوة اللازمة لذلك. كما يمكن قياس مقاومة التمزق بإسقاط بندول ساقط على العينة وقياس الطاقة اللازمة لتمزق العينة. ومقاومة التمزق مرتبطة بقوة الشد.

4 - اختبار الصلابة Hardness Test، تعبر هذه الخاصية عن خليط من الصفات مثل مقاومة الأتراق بالأضافة إلى مقاومة الخدش . وتقاس خاصية الصلابة للبولىميرات بتعرض العينة إلى إبرة أختراق تحت ثقل ثابت لمدة معينة .

5 - اختبار مقاومة الاحتكاك Abrasion Resistance، يتم فى هذا الأختبار تعرض العينة إلى الاحتكاك أكثر من مرة على عجلة مثبت عليها صنفرة، أو إلى تيار من المواد المصنفرة مثل الرمل . وتقاس درجة مقاومة الاحتكاك بنسبة فقد الوزن نتيجة للتلف الكبير الذى يحدث للعينة نتيجة لعمليات الاحتكاك . وفى حالات أخرى عديدة تقاس درجة مقاومة الاحتكاك بالعلامات التى تظهر على سطح العينة مثل فقد اللمعان ، أو ظهور أماكن معتمدة على العينات الشفافة .

6 - اختبار الشد والاسترخاء stress relaxation، يتم فى هذا الأختبار شد عينة البولىمير إلى أستطالة معينة وبعدها توقف عملية الشد، ويلاحظ تناقص التوتر المتولد فى العينة مع الزمن حتى تصل العينة إلى حالة الأتزان . ومن الناحية العملية تعرض العينة إلى عملية شد سريع يوقف بعدها الشد . ويلاحظ استرخاء العينة (التناقص فى معامل التماسك) بعد زمن يتراوح ما بين بضع دقائق إلى عدة أيام حتى تصل العينة إلى حالة الأتزان .



شكل رقم (99) علاقة الشد والاسترخاء لعدد من البولىميرات، حيث يتكون الجزء المتبلور من البولىمير خلال الشد أو الضغط، ولكن هذا التبلور لا يختفى عند رفع الضغط أو إيقاف الشد لأنه تبلور دائم .

صفات البوليمرات نتيجة لميزاتها الميكانيكية وطبقاً لدرجة تبلورها:

أولاً: البوليمرات التي تتميز بدرجة تبلور عالية:

تتميز هذه البوليمرات بأن لها معامل تماسك مرتفع . وتميل هذه البوليمرات لأن تكون هشة لا تتحمل الشد بعد تخطي نقطة فقد المقاومة yield point ، ويعزى هذا الفشل في تحمل الشد لقوة تماسك الجزيئات في الأماكن المتبلورة ، وقلة وجود أماكن غير متبلورة ، والتي يمكن أن تمتص طاقة الشد في إعادة تنظيمها ، ونتيجة لذلك فإن الشد يؤثر مباشرة على الجزيئات المتماسكة ويجعلها تنزلق على بعضها ، وتنتهي بفصلها تماماً عن بعضها وتقطع العينة بعد زمن شد قصير .

ثانياً: البوليمرات المتوسطة في درجة تبلورها:

من أمثلة هذه البوليمرات كلوريد البولي فينيل الملدن ، والبولي أميد المطاطي . وتتميز هذه البوليمرات بمعامل تماسك منخفض ، ولكنها تتحمل الشد بدرجة عالية لأن الأجزاء المتبلورة المتناثرة تعمل كوصلات عرضية داخل تركيب البوليمر بين المناطق غير المتبلورة cords-links ، ولذلك تجعل الأخيرة تتحمل عملية الشد لزمن أطول قبل أن تنقطع العينة .

ثالثاً: البوليمرات غير المتبلورة أو المنخفضة التبلور:

تكون هذه البوليمرات ذات معامل تماسك منخفض ، ودرجة تحملها متوسطة أو منخفضة على حسب كمية التبلور بها .

بلورة البوليمرات بتعرضها إلى الضغط الميكانيكي:

عند تعريض بوليمر غير متبلور (ولكنه قابل للتبلور) إلى ضغط ميكانيكي فإن هذا الضغط يسبب تبلور البوليمر ، ويظهر ذلك بارتفاع قيمة الانصهار T_m ومثال ذلك:

- تبلور المطاط الطبيعي: عند تعريض المطاط الطبيعي للشد عند درجة حرارة الجو العادية ، وفي هذه الحالة تنتظم جزيئات البوليمر وترتفع درجة إنصهار المطاط ، ولكن عند رفع الشد و إرجاع المطاط إلى حالته الأولى فإن درجة الانصهار تنخفض مرة ثانية .

• بلورة بوليمر البولى إيثيلين تيرفيثالات (البولى إستر):

يمكن تجميد بوليمر البولى إيثيلين تير فيثالات (البولى إستر) فجأة فى حالة غير متبلورة، عند درجات الحرارة المنخفضة كثيراً عن درجة الأنصهار. وفى هذه الحالة وبدون تعريضة إلى أى ضغط أو شد، فإن نسبة تكوين نويات التبلور تكون قليلة ومعدل التبلور يكون منخفضاً جداً. ولكن عند تعريض هذا البوليمر لضغط ميكانيكى فإن درجة الانصهار تبدأ فى الارتفاع، حيث أن معدل التبلور يزيد بدرجة عالية، وبذلك يتكون الجزء المتبلور من البوليمر خلال الضغط أو الشد، ولكن هذا التبلور لا يختفى عند رفع الضغط، أو إيقاف الشد لأنه دائم التبلور.

الفصل السادس عشر

الخواص الفيزيائية للبولىميرات

تبين من دراسة الخواص الفيزيائية أن التركيب الفيزيائى للبولىميرات مسؤول عن:

• الكثير من الخواص التطبيقية للبولىميرات مثل شفافيتها وقوتها ومرونتها elasticity، والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التى تتطلبها الاستخدامات العملية لهذه البولىميرات.

• ولة تأثير على الخواص الأخرى للبولىميرات مثل قابلية ذوبانها وأمتصاصها للأصباغ ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة مثل التشقق، الذى يحدث للبولىميرات عند تعرضها لأجهاد معين، أو تعرضها لفعل بعض المذيبات العضوية.

• كما أن لة تاثير كبير على الخصائص الحرارية للبولىمير.

ولذلك فقد أصبحت دراسة الخواص الفيزيائية والتركيب الفيزيائى للبولىميرات ضرورة لا بد منها من الناحية النظرية والعملية، حيث يمكن بعد فهم ومعرفة الخواص الفيزيائية للبولىميرات إدخال الكثير من التحسينات على البولىميرات بطرق كيميائية أو تكنولوجية، يمكن على سبيل المثال، زيادة المقاومة الحرارية ورفع درجة انصهارها، أو درجة حرارة الانتقال الزجاجى. كما يمكن التخلص من الكثير من العيوب الموجودة فى البولىميرات بعد فهم التركيب الفيزيائى لها.

عملية التبلور والبولىميرات المتبلورة؛

يختلف مفهوم التبلور فى البولىميرات عن طبيعة التبلور بالنسبة للجزيئات الصغيرة العضوية أو اللاعضوية التى يترتب فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكونة تراكيب بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنتظمة، مثل التراكيب المنشورية أو الأبرية أو الهرمية وغيرها. غير أن ذلك لا يحدث فى البولىميرات فالمقصود بالتبلور فى البولىميرات هو

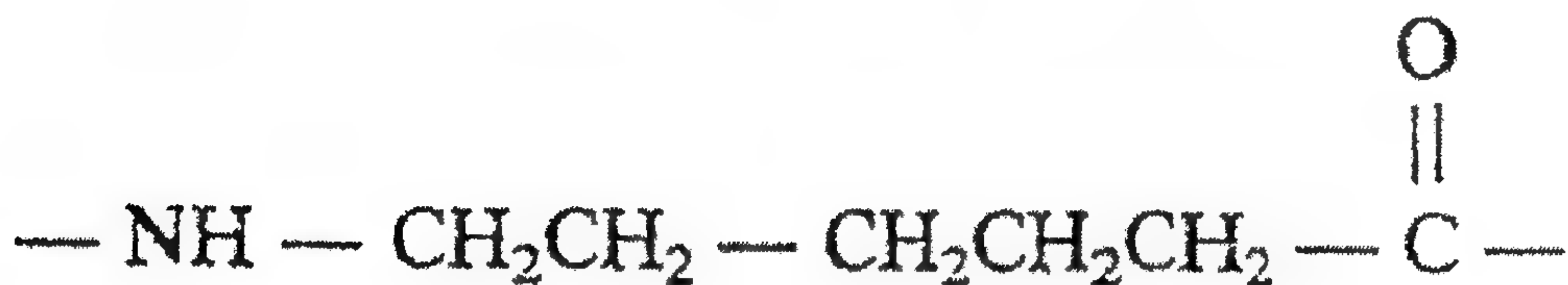
إمكانية ترتيب أجزاء السلاسل في بعض البوليمرات، وتكوين تراكيب منتظمة تسمى بالمناطق البلورية، وعلى هذا الأساس لا يوجد بوليمر متبلور كلياً بنسبة 100 %، وبالتالي فإن المقصود بمصطلح البوليمر المتبلور ذلك البوليمر الذي يحتوى على نسب عالية من التراكيب البلورية. ويطلق على النسبة المئوية للمناطق المتبلورة درجة التبلور degree of crystallinity.

متطلبات التبلور في البوليمرات:

حتى تتكون التراكيب البلورية في البوليمرات لابد أن تتوفر في بعض المواصفات المتعلقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر والتاريخ الحراري. ومن أهم هذه المتطلبات التي يجب توفرها لتكوين التراكيب البلورية مايلي:

أ- انتظام التركيب الجزيئي: Regularity of Molecular Structure

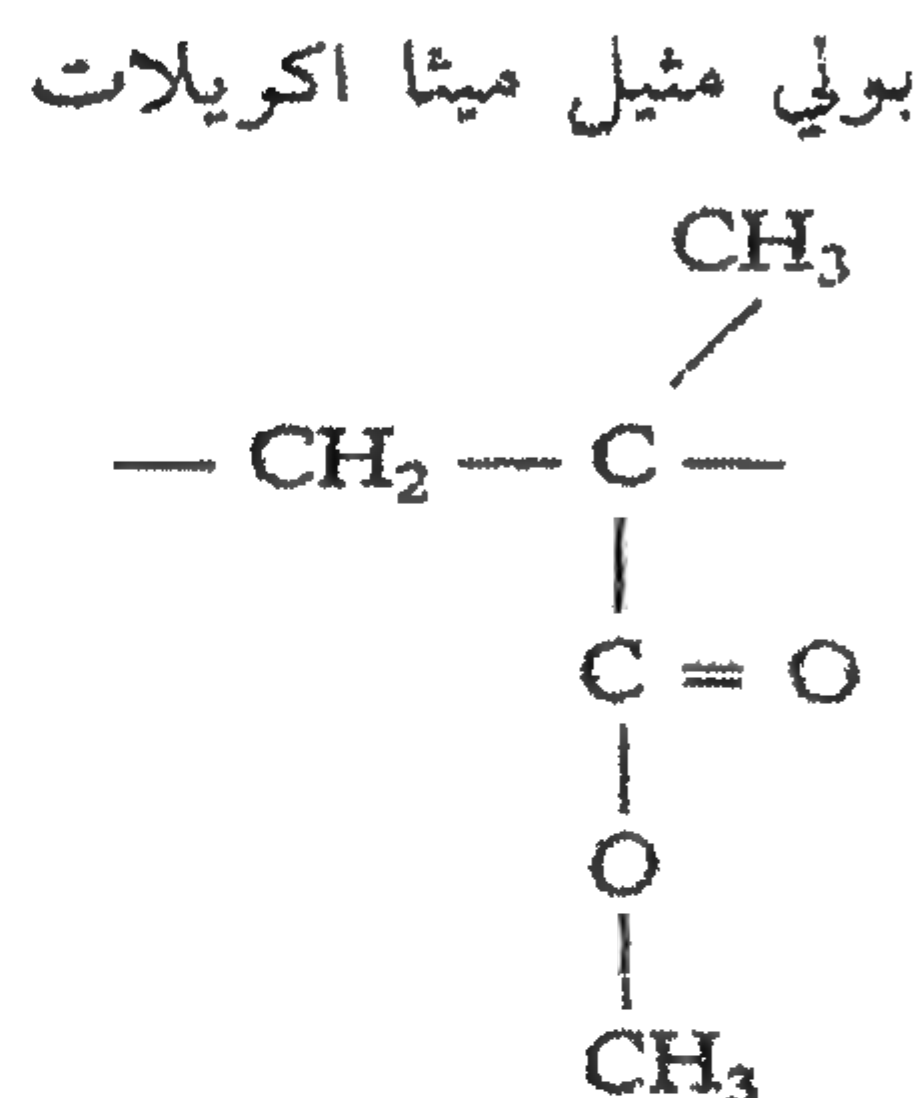
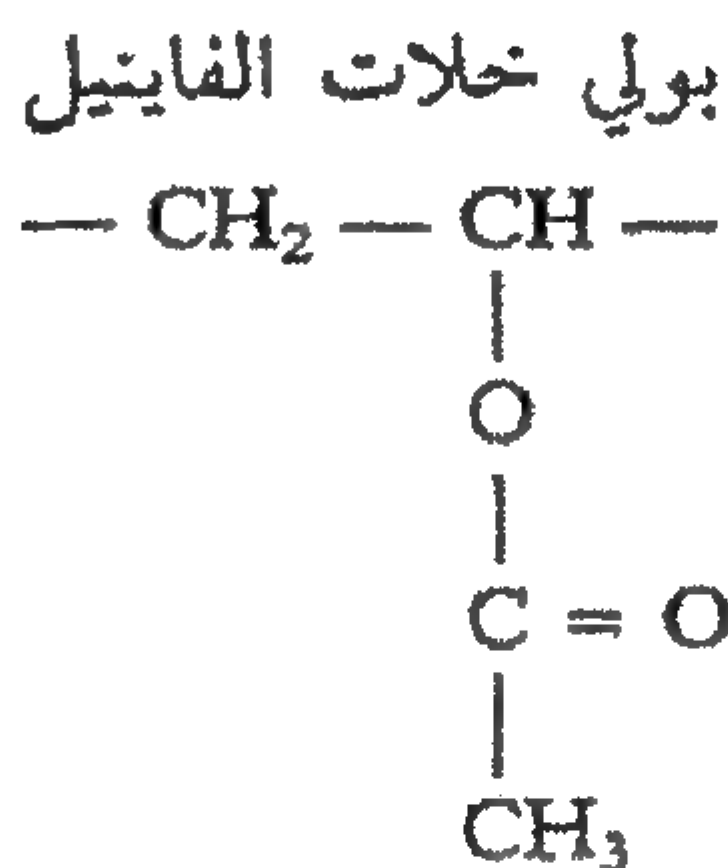
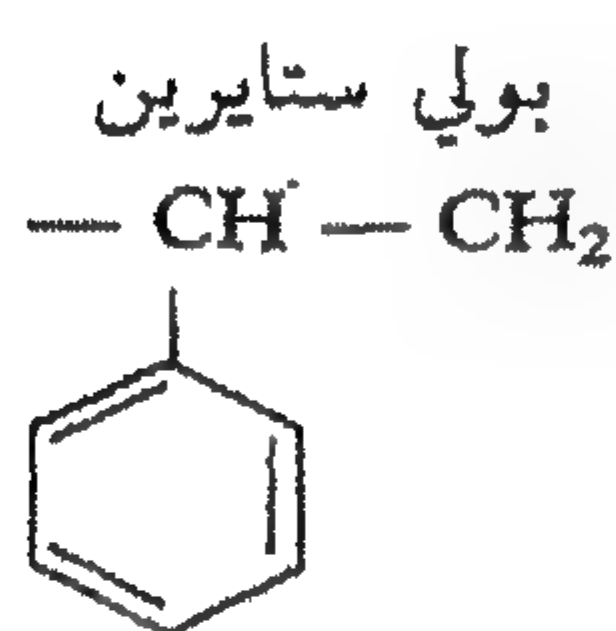
حتى يحدث في البوليمر درجة عالية من التبلور لابد أن يكون التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية منتظماً، حتى يكون بإمكان أجزاء السلاسل البوليمرية الاقتراب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية بين السلاسل والتي بدورها تحافظ على ثبات التركيب البلوري المنتظم. ومن الأمثلة التوضيحية على ذلك مايلي: لو أخذنا البولي إيثيلين ذي التركيب الكيميائي: $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ وكذلك بولي تترافلوروايثيلين والنايلون-6 وغيرها من البوليمرات الخطية.



ويلاحظ من تركيبها الكيميائي مدى الانتظام الموجود في هذه السلاسل وهو العامل الذي يجعلها تكون بوليمرات ذات درجة تبلور عالية نسبياً. ويؤدي وجود بعض التفرعات إلى إعاقة تكوين التراكيب البلورية حيث أن البوليمرات المتفرعة تكون أقل

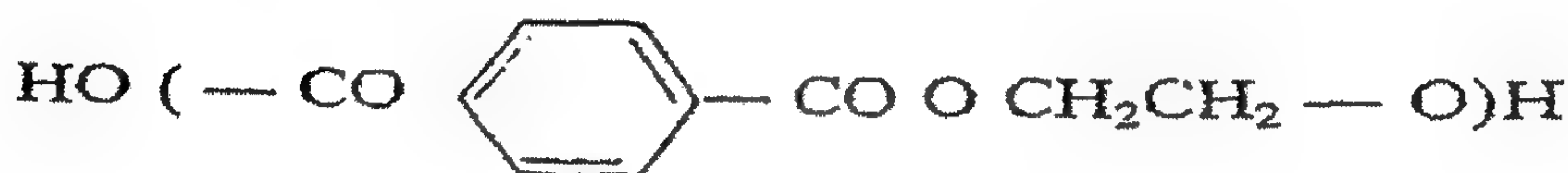


قدرة على التبلور من البوليمرات غير المتفرعة. وهناك علاقة بين درجة التفرع ودرجة التبلور. ومن الأمثلة المألوفة على هذا التأثير هو مانجدة في البولي إيثيلين العالي الكثافة (بوليمر غير متفرع) الذي يعتبر بوليمر لة درجة تبلور عالية. أما البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (بوليمر متفرع) فهو بوليمر يمتاز بدرجة تبلور أقل. كما أن وجود مجموعات معوضة على السلاسل البوليمرية الخطية تعوق أيضاً تبلور البوليمر لأنها تعوق السلاسل البوليمرية من التقارب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية. ولو أخذنا البوليمرات الثلاثة التالية على سبيل المثال:

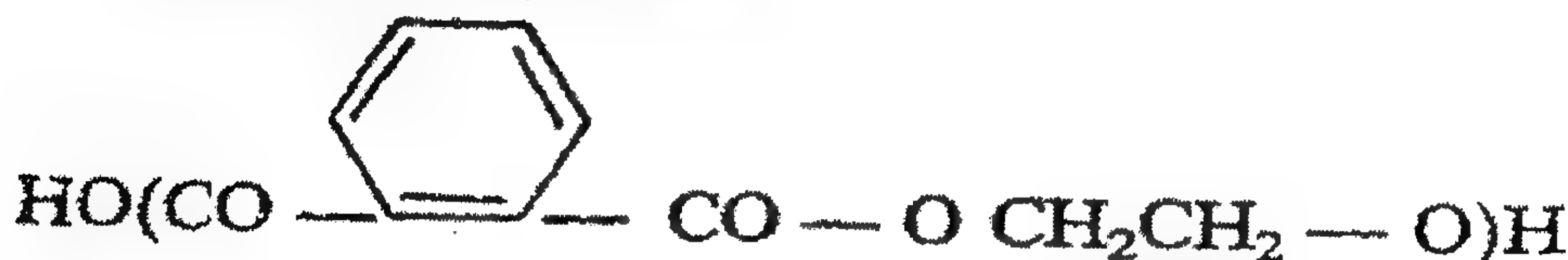


إن وجود المجموعة المعوضة تمنع هذه البوليمرات الثلاثة من التبلور لذلك فهي بوليمرات غير متبلورة (عشوائية amorphous). ويلاحظ أن الانتظام في السلاسل البوليمرية لة تأثير كبير على قابلية البوليمر للتبلور، على سبيل المثال:

بولي (تيرفتالات الاثيلين)



بولي (فتالات الاثيلين)



نجد أن للبولى الأول (بولى تيرفيثالات الايثيلين) قابلية جيدة للتبلور بسبب تناظر ارتباط حلقة البنزين من الموقع بارا وهذا مايجعل البولى مناسباً لصناعة الالياف الصناعية. أما بالنسبة للبولى الثانى (بولى فيثالات الايثيلين) فإنه غير قابل للتبلور بسبب ارتباط الحلقة من الموقع اورثو الذى يعوق اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها، وبالتالي تمنع التبلور لذلك نجد أن هذا البولى غير مناسب لإنتاج الألياف الصناعية لعدم قابليته للتبلور. ومن العوامل الأخرى المؤثرة على أنظام التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية هي تكتيكية البوليمرات، فإن درجة الأنظام تكون عالية فى البوليمرات الأيزوتكتيكية isotactic لذلك تكون قابلية هذه البوليمرات على التبلور عالية نسبياً، غير أن البوليمرات الأتكتيكية atactic polymers تكون غير متبلورة بسبب عدم انتظام توزيع المجموعات المعوضة على سلاسل البولى، وهذه بدورها تعوق اقتراب السلاسل من بعضها فتعمل على إعاقه التبلور. ومن أمثلة ذلك نجد أن البولى ستيرين الأيزوتكتيكي هو بولى متبلور، أما البولى ستيرين الأتكتيكي فهو بولى غير متبلور amorphous. وتعتبر البلمرة المشتركة من العوامل المؤثرة على انتظام التركيب الجزيئى للسلاسل البوليمرية، وهذه بدورها تؤثر تأثيراً كبيراً على درجة التبلور. وتعتمد درجة التبلور على نوع البلمرة المشتركة، فالكوبوليمرات العشوائية random copolymers تكون غير متبلورة كلياً لعدم أنظام التركيب الجزيئى للوحدات التركيبية المختلفة إلا إذا كان المونوميران المستخدمان فى تحضير الكوبولىمتر متناسقة جداً فى تركيبها الكيميائى. ويمكن أن تشترك فى نفس شبكة البولىمتر polymer lattice كما هو الحال عند البلمرة المشتركة للإيثيلين وتترافلوروايثيلين أو كوبولىمتر كحول الفينيل والإيثيلين. وفى هذه الحالات يمكن أن يتكون كوبولىمتر منخفض درجة التبلور. أما فى حالة الكوبوليمرات القالبية block copolymers فإن قابليتها للتبلور تعتمد على نوع المونوميرات المستخدمة فى تحضيرها وتعتمد درجة التبلور أيضاً على طول السلسلة البوليمرية فى كل قالب من الكوبولىمتر.

ب - القوى بين السلاسل البوليمرية؛

تعتمد درجة التبلور في البوليمرات على مقدار القوى الثانوية الموجودة بين السلاسل البوليمرية. وهناك أنواع عديدة من القوى الثانوية بين سلاسل البوليمرات مثل القوى الناجمة عن وجود مجموعات مستقطبة والتي تؤدي بدورها إلى التجاذب القطبي والروابط الهيدروجينية وقوى الانتشار *dispersion forces* وغيرها. وعلى سبيل المثال، نجد أن في البولي استرات أنواعاً من القوى الثانوية مثل قوى الانتشار والتجاذب القطبي، أما في البولي أميدات فتحتوي على الروابط الهيدروجينية الناتجة عن وجود مجموعة الأميد.



ج - حرية الحركة الموضعية للسلاسل؛

تعتبر حرية حركة السلاسل أو مقطع من السلاسل البوليمرية من العوامل الهامة المؤثرة على قابلية البوليمر للتبلور فكلما زادت قدرة السلاسل على الحركة الموضعية كلما ازدادت قابليتها للتبلور، وبناء على ذلك فإن البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية صغيرة متناظرة تكون أكثر قدرة على التبلور من البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية كبيرة وقليلة التناظر. وعلى سبيل المثال، يتكون البولي إيثيلين من وحدات الأيثيلين الصغيرة المتناظرة وهذه الوحدات تكون للسلاسل البوليمرية حرية عالية للحركة مما يؤدي إلى إصطفاف سلاسل البوليمر في تراكيب بلورية منتظمة، لذلك نجد أن البولي إيثيلين يتبلور حال تبريد مصهورة، بينما نجد أن بولي تيرفيثالات الإيثيلين يكون عند التبريد المفاجيء لمصهورة بوليمراً غير متبلور ولا يحدث فيه تبلوراً عند درجة الحرارة الطبيعية وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتكون من وحدات تركيبية كبيرة نسبياً وأقل تناظراً من وحدات الإيثيلين لذلك فإن سلاسلها تكون صلبة *stiff* وغير قادرة على الحركة، وبالتالي فإن تبلورها يحدث فقط عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً لكي تكون السلاسل

عند هذه الدرجات الحرارية المرتفعة قادرة على الحركة الموضعية لتنظيم نفسها في تراكيب متبلورة.

درجة الانصهار البلورية للبولىمرات:

تعتبر درجة الانصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية الهامة بالنسبة للبولىمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية بسبب حدوث تغيرات كبيرة فى الخصائص الفيزيائية للبولىمر عند هذه الدرجة مثل تغير الحجم النوعى والسعة الحرارية ولزوجة لبولىمر، ويمكن بالتالى إستخدام تغير هذ الخصائص كوسائل لقياس درجة أنصهار البولىمر المتبلور، غير أن البولىمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها و تكاملها، فالتراكيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها. ويمثل مصطلح درجة الانصهار البلورية T_m الدرجة الحرارية التى تختفى عندها أخر التراكيب البلورية. وتعتمد درجة الانصهار البلورية على الكثير من العوامل منها مايتعلق بتركيب البولىمر، ومنها مايتعلق بطرق قياس درجة الانصهار البلورية مثل سرعة التسخين. وحتى يمكن الحصول على درجة أنصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً، لأن درجة الانصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين لأن معظم البولىمرات رديئة التوصيل للحرارة.

العوامل المؤثرة على درجة إنصهار البولىمر:

يوجد عدد كبير من العوامل المرتبطة بالتركيب الكيمايى للبولىمر لها تأثير كبير على درجة الانصهار، ويؤدى البعض منها إلى إرتفاع درجة الانصهار والبعض الأخر يؤدى لأنخفاضها. وتستعمل هذه العوامل من الناحية التكنولوجية فى رفع أو خفض درجة الانصهار إما لتلائم إستخدامات جديدة أو بغرض تسهيل عملية تصنيعها، أو لتقاوم درجات حرارة أعلى.

أ- الوزن الجزيئى: لة تأثير كبير على درجة الانصهار البلورية وخاصة عندما يكون منخفضاً نسبياً. وتزداد درجة الانصهار باستمرار مع زيادة الوزن الجزيئى.

ب- البلمرة المشتركة co-polymerization: نجد بشكل عام أن البلمرة المشتركة تخفض درجة أنصهار البوليمر لأنها تؤثر على الجزء القابل للتبلور من سلسلة البوليمر.

ج- اللدنات والمذيبات: تخفض اللدنات والمذيبات درجة أنصهار البوليمر المتبلور ويعتمد مقدار الانخفاض فى درجة الأنصهار على كمية المذيب أو اللدن -plast-cizer الموجود فى البوليمر.

د- القوى بين سلاسل البوليمر: تعتمد درجة الأنصهار البلورية على القوى بين السلاسل البوليمرية فتزداد درجة الأنصهار البلورية كلما ازدادت القوى بين السلاسل البوليمرية لأن الأنصهار بمفهومه يعنى فصل السلاسل البوليمرية المتقاربة عن بعضها فى التركيب البلورى.

جدول رقم (36)

درجة انصهار بعض البوليمرات المتبلورة ونوع القوى الجزيئية الموجودة فيها.

نوع البوليمر	درجة الأنصهار ⁵	نوع القوى الجزيئية المؤثرة.
بولى إيثيلين خطى	135	قوى انتشارية
بولى بروبيلين	176	قوى الحث والانتشار
بولى تيرفيثالات الأيثيلين	265	قوى قطبية
نايلون 66-	280	أواصر هيدروجينية
بولى أكريلونتريل	300	قوى قطبية
بولى تترافلوروايثيلين	327	قوى انتشارية

ويلاحظ من الجدول السابق أن درجة الأنصهار تزداد بوجود الأواصر الهيدروجينية أو المجموعات المستقطبة. ومن العوامل المؤثرة على درجة الأنصهار للبوليمر نجد أن أى عامل يتعلق بالتركيب الكيميائى للوحدة التركيبية للبوليمر الذى يعوق اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها يخفض درجة الأنصهار، ومثال ذلك، يعمل وجود مجموعات

معوضة تعوق اقتراب السلاسل من بعضها تخفض درجة الانصهار بنسبة عالية فلو أخذنا مثلاً البولى أكريلونتريل الذى تبلغ درجة انصهاره 300م⁵ غير أن إدخال مجموعة ميثيل معوضة فية ، أى بولى ميثيل أكريلونتريل فإن درجة انصهاره تنخفض إلى 115م⁵ بسبب مجموعة الميثيل المعوضة . كما تعتمد درجة الانصهار أيضاً على خطية السلاسل البوليمرية ، فوجود التفرعات تخفض من درجة الانصهار البلورية للبوليمر ، وعلى سبيل المثال ، درجة انصهار البولى إيثيلين الخطى (غير المتفرع) تبلغ 135م⁵ أما بالنسبة للبولى إيثيلين المنخفض الكثافة (المتفرع) فتبلغ 120م⁵ . كما أن لأنظام السلسلة البوليمرية تأثير كبير على درجة الانصهار ولذا فإن لأنظام السلسلة البوليمرية تأثير كبير على درجة الانصهار ، ولذا فإن درجة انصهار بولى تيرفيثالات الأيثيلين تبلغ 265م⁵ . أما درجة انصهار بولى فيثالات الأيثيلين فمنخفضة جداً تبلغ 55م⁵ بسبب عدم أنظام السلسلة البوليمرية .

هـ - مرونة السلاسل البوليمرية؛

لمرونة السلاسل البوليمرية تأثير كبير على درجة الانصهار البلورية للبوليمرات . وقد وجد أن زيادة مجموعات الميثيلين الموجودة بين المجموعات المستقطبة فى السلاسل البوليمرية تخفض من درجة انصهار البوليمر . كما أن زيادة مرونة السلاسل البوليمرية تخفض من درجة الانصهار البلورية . ولكن عند ادخال مجموعات تقلل من مرونة السلاسل تزداد درجة الانصهار زيادة ملحوظة بسبب زيادة صلابة السلاسل البوليمرية .

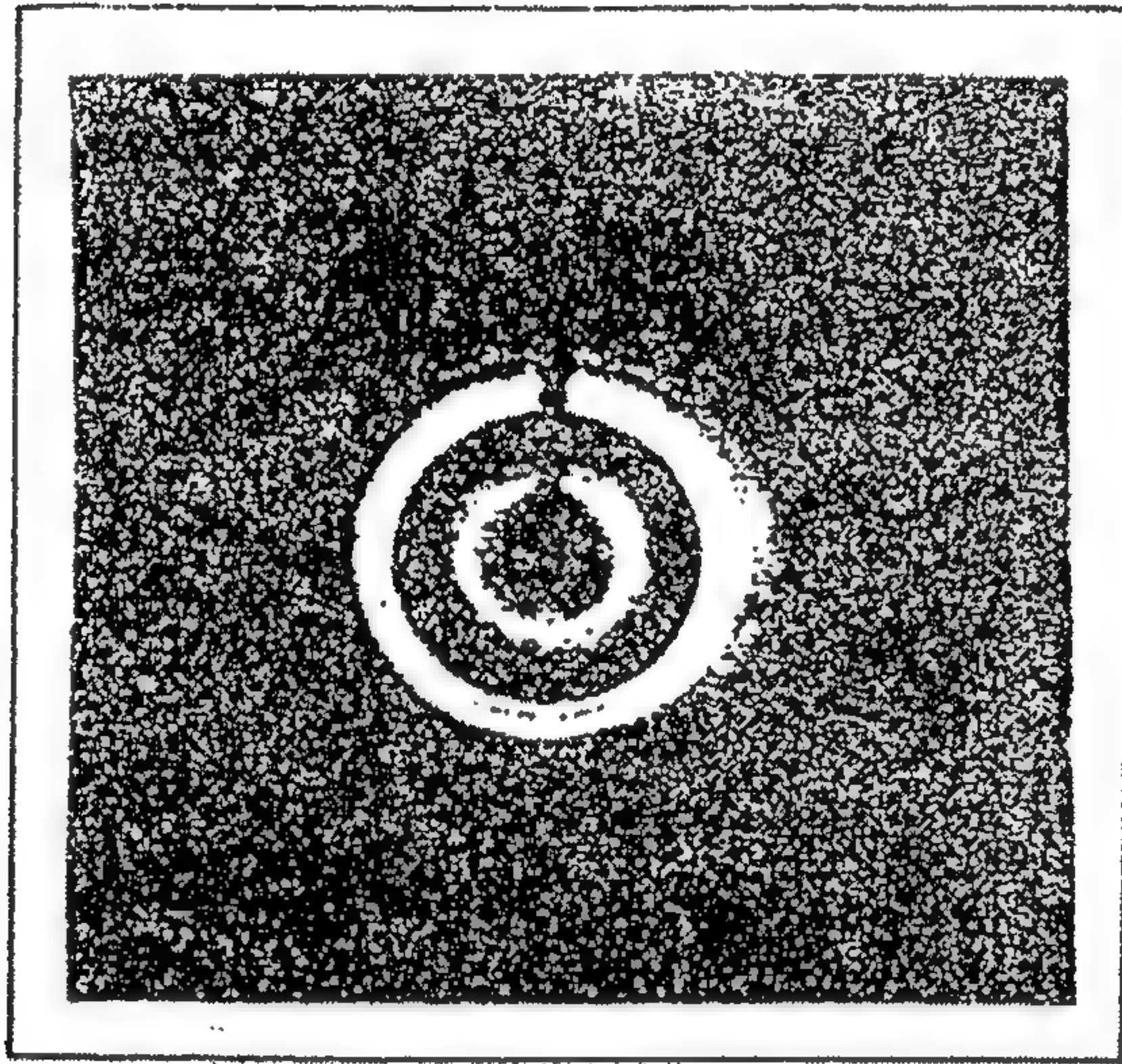
طرق تعيين درجة التبلور فى البوليمرات؛

إن لتعيين درجة التبلور أهمية كبيرة من الناحية التطبيقية لأن درجة التبلور تحدد الكثير من خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية والتكنولوجية . ولقد استخدمت العديد من الطرق لتعيين درجة التبلور ومن أهم هذه الطرق مايلى:

أ - تشتت الأشعة السينية؛ X-ray Diffraction Crystallography

تتولد الاشعة السينية عند اصطدام الالكترونات ذات الطاقة العالية بسطح معدنى وتمتاز بالطبيعة الألكترومغناطيسية ولذلك تنشئت عند اصطدامها بالتراكيب البلورية

الموجودة في البوليمرات . ويتحدد موقع الأشعة المنتشرة بالطول الموجي للأشعة الساقطة والمسافة بين المستويات المتوازية في التراكيب البلورية والتي تدعى بمسافة براج . وعند إسقاط الأشعة السينية المنتشرة على لوح فوتوغرافي نحصل على حلقات دائرية متحدة المركز محددة الأبعاد بالنسبة للبوليمرات المتبلورة . ويمكن عن طريق أبعاد هذه الحلقات الدائرية حساب أبعاد الوحدة البلورية والحصول على معلومات عن شكل أو أنظام السلاسل البوليمرية في الهيكل البلوري .



شكل رقم (100) طبيعة الحلقات الناتجة من تشتت الأشعة السينية للبولي ستيرين الأيزوتكتيكي (بوليمر متبلور) .

أما بالنسبة للبوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فإن هذه الحلقات تكون غير واضحة المعالم وغير محددة وذلك بسبب زيادة نسبة تشتت الأشعة كلما صغرت التراكيب البلورية في الحجم . ويمكن تعيين درجة التبلور في البوليمرات من قياس شدة الأشعة السينية المنتشرة من زوايا مختلفة للتشتت ابتداء من أصغر زاوية للتشتت والتي عندها يكون للتشتت بسبب التراكيب البلورية أقل ما يمكن .

ب - من قياس كثافة البوليمر؛

يمكن القول بشكل عام بأن جزيئات البوليمر تكون متراسة packed أكثر في التراكيب البلورية مما في الحالة غير البلورية، وذلك لأن كثافة البوليمر المتبلور تكون أعلى من كثافة البوليمر غير المتبلور، أى أن الحجم النوعى يكون أقل، ويمكن التعبير عن درجة البلورة في البوليمرات إما بدلالة الحجم النوعى أو بدلالة الكثافة.

ج - قياس التغير في المحتوى الحرارى؛

لدرجة الأنظام في البوليمر تأثير ملحوظ على الحرارة النوعية لذلك فإن الحرارة النوعية للبوليمر المتبلور تختلف عن الحرارة النوعية للبوليمر غير المتبلور ولذا يمكن التعبير عن درجة التبلور بدلالة التغير في المحتوى الحرارى.

د - أطيف الأشعة تحت الحمراء؛

فى بعض البوليمرات المتبلورة تظهر فى طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء حزم جديدة غير موجودة فى طيف إمتصاص البوليمر غير المتبلور. ويعود سبب ظهور هذه الحزم الأمتصاصية إلى تشوة زوايا بعض الأواصر فى البوليمر والوضعية الفراغية التى تنتظم بها هذه السلاسل البوليمرية. ويوجد عدد من الطرق الأخرى غير المباشرة لتعيين درجة التبلور مثل تعيين معامل الانكسار، وقابلية إمتصاص البوليمر للماء، وهى مألوفة الأستعمال مع البوليمرات المستخدمة فى إنتاج الألياف الصناعية، ولذا فإن إمتصاص الماء يتم من قبل الجزء غير المتبلور من البوليمر لذلك يمكن إتخاذ كمقياس لدرجة التبلور.

نظريات التبلور فى البوليمرات؛

أ - نظرية الأجواء الوهاجة Fringed micelle theory؛

عند فحص بعض البوليمرات المتبلورة تحت المجهر يلاحظ وجود أجواء بلورية تعكس الضوء الساقط عليها وتكون هذه الأجواء البلورية مدفونة فى البوليمر غير المتبلور. ولقد فسرت هذه الظاهرة بأن جزيئات البوليمر تشترك فى تكوين تراكيب منتظمة بلورية، إذ يمكن أن تشترك السلسلة البوليمرية الواحدة فى تكوين أكثر من تركيب بلورى واحد،

وقد استدل على ذلك من قياسات تشتت الأشعة السينية إذ تم حساب هذه الأجواء البلورية ووجد بأنها أصغر من أبعاد أطوال السلاسل البوليمرية. وهذا يعنى أن أى من هذه الأجواء البلورية ناتج عن اشتراك عدد من أجزاء السلاسل البوليمرية. ويمكن بواسطة هذه النظرية تفسير العديد من الملاحظات التجريبية، منها على سبيل المثال، كثافة البوليمر الكلية تكون أقل من كثافة البوليمر التى يمكن حسابها من أبعاد الوحدة البلورية، وهذا يعود إلى وجود جزء من البوليمر بشكل غير متبلور، وعلى هذا الأساس يمكن تفسير سبب انصهار البوليمر ضمن مدى معين من درجات الحرارة.

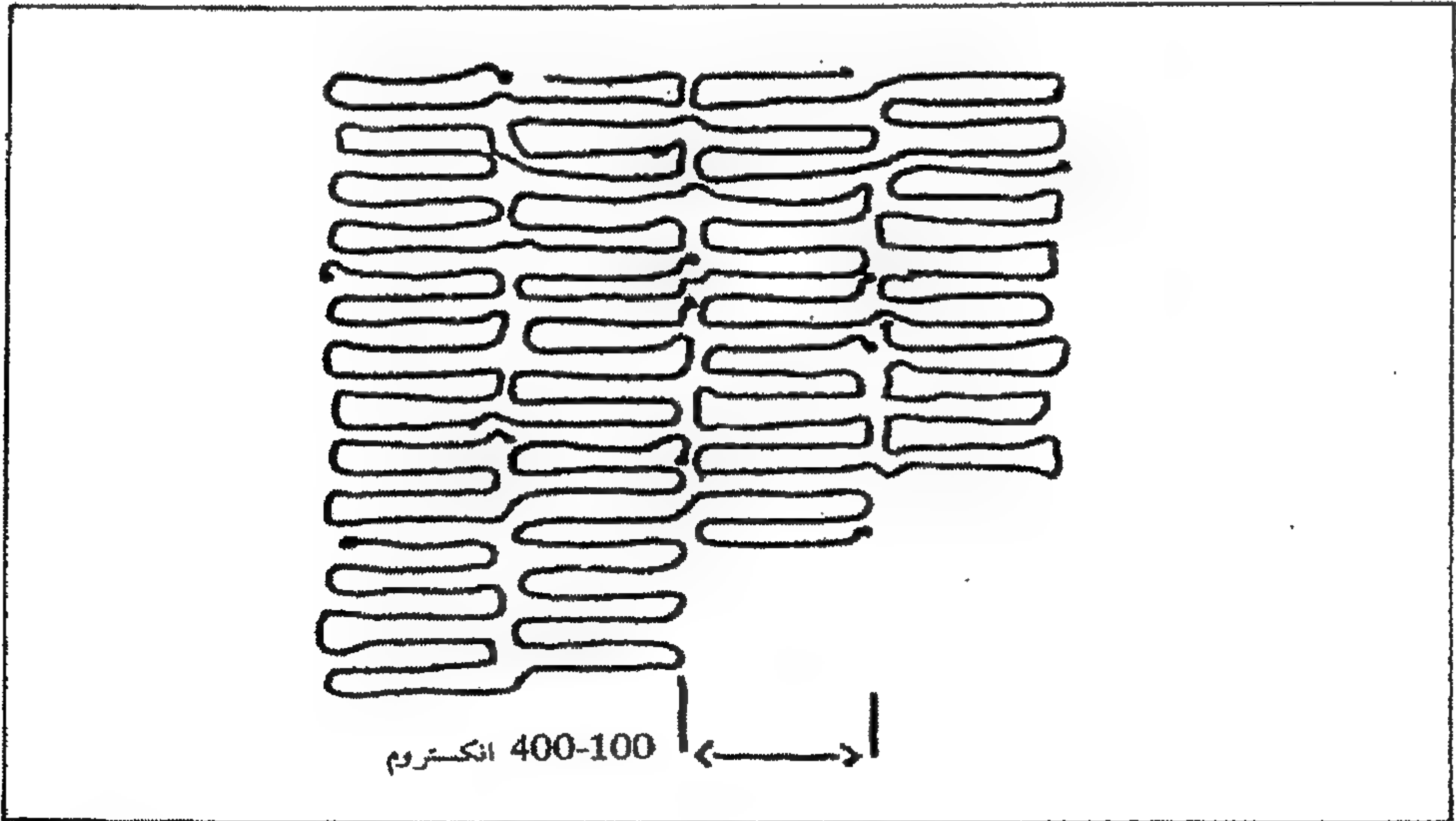
شكل رقم (101) مخطط يوضح كيفية تكوين التراكيب

البلورية المنتظمة حسب نظرية الأجواء الوهاجة.

ب- نظرية السلاسل المطوية:

تنشأ التراكيب المنتظمة أو البلورية فى بعض البوليمرات الخطية من أنطواء السلاسل

البوليمرية على بعضها أو على نفسها كما هو موضح بالشكل التالى:



شكل رقم (102) مخطط يوضح كيفية تكوين التراكيب البلورية.

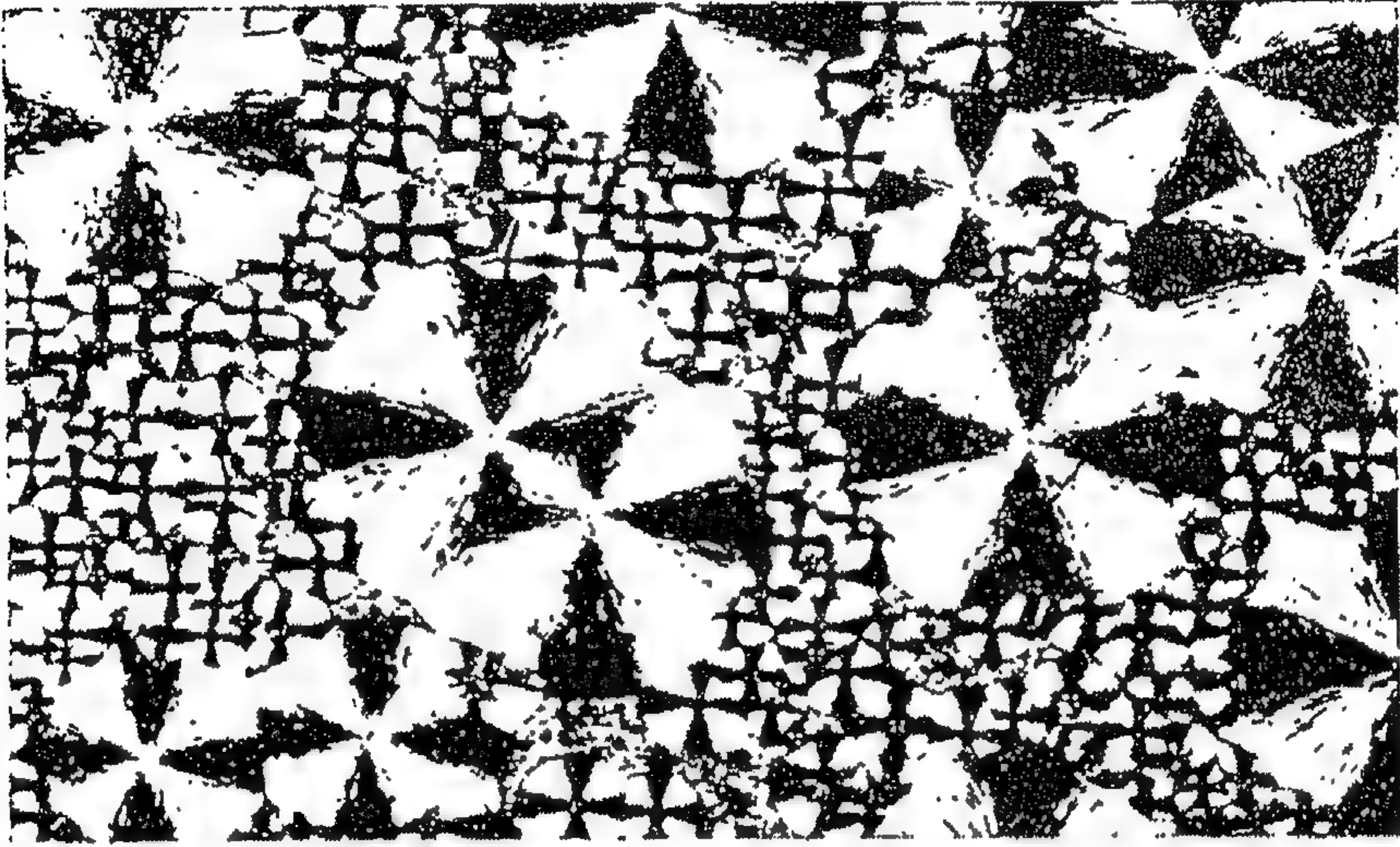
وطبقاً لهذا المفهوم يمكن للسلسلة البوليمرية الواحدة أن تكون عدداً من الطيات، ويبقى باقى السلسلة بشكل غير متبلور، أو أن تشترك عدد من السلاسل البوليمرية فى تكوين هذه الطيات المتراسة مكونة التراكيب البلورية. وتتكون هذه التراكيب البلورية سواء عند تبريد محاليل البوليمرات المخففة، أو عند تبريد مصهوراتها. إن الطية الواحدة قد تحتوى على أكثر من وحدة تركيبية واحدة، ويعتمد طول هذه الطيات على درجة حرارة التبلور والتاريخ الحرارى للبوليمر.

طرق تبلور البوليمرات؛

يمكن زيادة نسبة التبلور فى بعض البوليمرات، أو حث البوليمرات الأخرى على التبلور بعدة طرق تعتمد على زيادة حرية حركة السلاسل البوليمرية.

أ - البلورة بواسطة الأحماء عند درجات حرارية أقل من درجة انصهار البوليمر؛

يساعد تسخين البوليمر لدرجات حرارة مرتفعة على زيادة قابلية السلاسل البوليمرية على الحركة وبالتالي تزيد من قابليتها للتبلور، ولذلك تستخدم هذه الطريقة لزيادة درجة تبلور البوليمرات. وتعتمد زيادة نسبة التبلور على زمن الأحماء، وكذلك على درجة حرارة الأحماء المستخدمة فى هذه الطريقة. ولكل بوليمر درجة حرارة إحماء يتبلور عندها البوليمر بسرعة أكبر نسبياً. إن معدل الزيادة فى درجة التبلور تكون عالية فى البداية ثم تقل تدريجياً بمرور الزمن. ويحدث تبلور البوليمرات بشكل عام عبر مراحل متعددة تبدأ بمرحلة تكوين النويات، وهذه بدورها تنمو لتكون تراكيب بلورية على هيئة أقراص صغيرة spherulites وأخيراً تتراص الأقراص البلورية على هيئة صفائح متراسة lamellae.



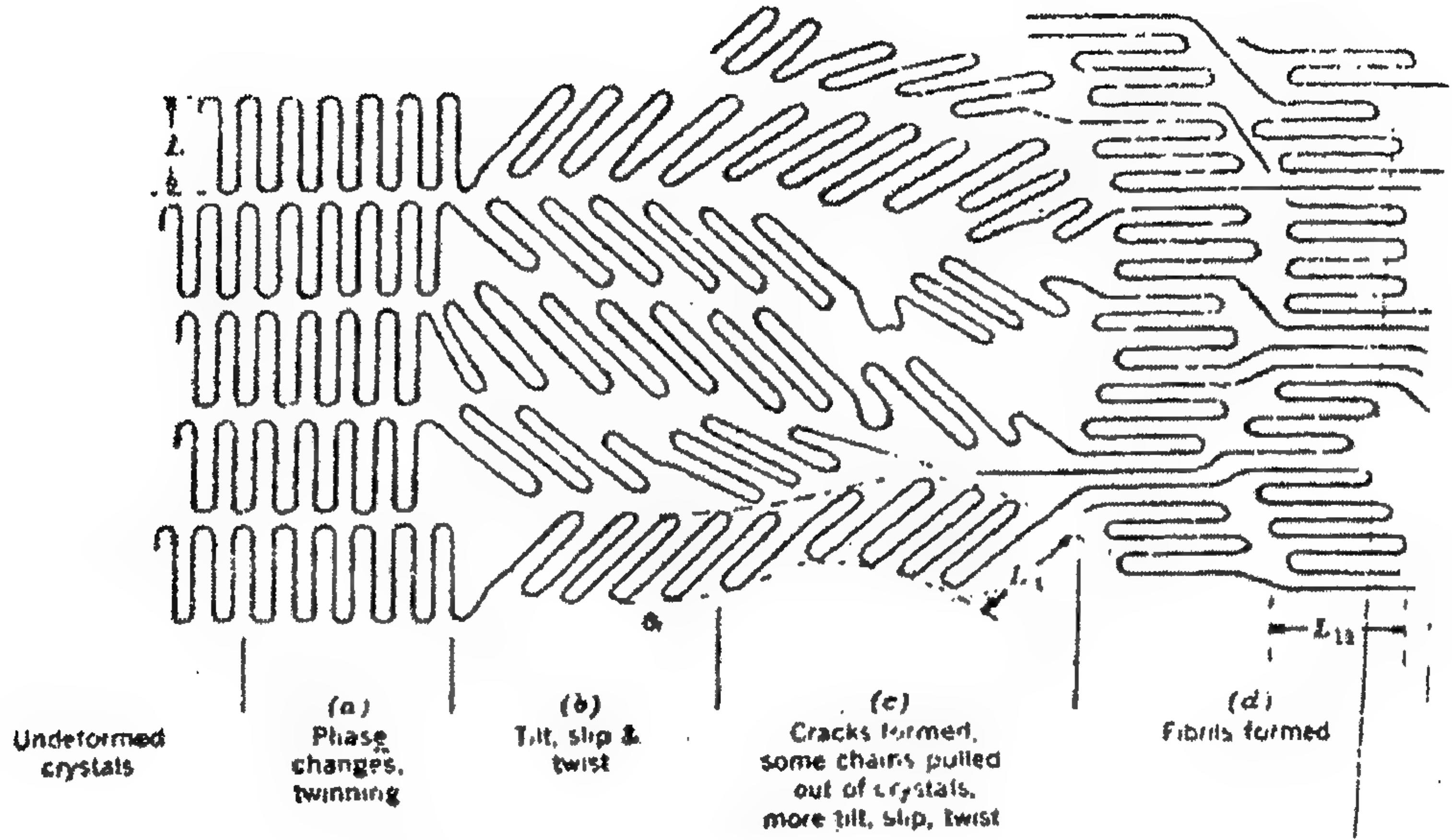
شكل رقم (103) أشكال التراكيب البلورية القرصية التي تكون عند تبلور البولي إيثيلين.

وتستخدم هذه الطريقة في زيادة درجة تبلور بعض البوليمرات المكونة للألياف الصناعية مثل النايلون والبولي أسترات، وذلك بتسخينها عند درجة حرارة الإحماء المناسبة التي تقع عادة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي وبين درجة انصهار البوليمر البلورية. ويلاحظ أن سرعة التبلور تكون بطيئة عند درجات الحرارة المنخفضة نسبياً وذلك لتقييد حركة السلاسل البوليمرية، إلا أنها تزداد تدريجياً إلى أن تبلغ ذروتها، ثم تبدأ سرعة التبلور بالإنخفاض عند اقتراب درجة حرارة الإحماء من درجة انصهار البوليمر، لأن ذلك يؤدي إلى انصهار التراكيب البلورية الصغيرة التي تسلك عادة كنويات لتكوين التراكيب البلورية الكبيرة.

ب- التبلور بواسطة السحب البارد: cold drawing crystallization

عند تعريض شريط من البوليمر إلى قوة سحب فإن السلاسل البوليمرية المتوزعة في هذا الشريط بشكل عشوائي غير منتظم تنتظم باتجاه محور السحب، وبذلك يتكون نوع من التراكيب البلورية المنتظمة، وهذه من الظواهر المألوفة في بعض أنواع المطاط. أما عندما يكون البوليمر محتوياً على تراكيب بلورية منتظمة وعند تسليط قوة سحب عليها فإن هذه التراكيب البلورية تنتظم وتتوجه باتجاه محور السحب. وتؤدي هذه العملية بدورها

إلى زيادة درجة التبلور في البوليمر. إن هذه الطريقة متبعة في زيادة درجة البلورة في الألياف الصناعية والرقائق، إذ جرى توجيه هذه التراكيب البلورية البلورية المنتظمة بإتجاه محور الألياف مما يزيد من قوتها ومتانتها.



شكل رقم (104) مخطط يوضح كيفية توجيه التراكيب

البلورية المنتظمة في الألياف عند تعرضها للسحب.

ج - التبلور بتأثير بعض المذيبات المسببة لتشقق البوليمر تحت الأجهاد:

لبعض المذيبات العضوية تأثير بليغ على بعض البوليمرات، وعند ملازمة هذه البوليمرات لبعض المذيبات المسببة للتشقق تظهر فيها تشققات صغيرة قد تكون سبباً في تمزق البوليمر عند تعرضه إلى إجهاد، وتعتبر هذه الظاهرة من عيوب بعض البوليمرات مثل البولي كربونات والبولي سلفونات والبولي ستيرين وغيرها. ويصاحب هذه الظاهرة تكوين تراكيب بلورية في البوليمر، ويعتقد بأن السبب في ذلك هو أنتشار المذيب إلى داخل البوليمر مذيباً للجزيئات الصغيرة ومؤدياً لزيادة حركة السلاسل البوليمرية، التي يصبح

بمقدورها أن تترتب فى هيئة تراكيب بلورية منتظمة. وتختلف المذيبات العضوية من حيث شدة تأثيرها على البولىميرات، ومن الأمثلة على هذه المذيبات: الكحولات، الكيتونات، الأسترات، ورابع كلوريد الكربون.

حركية تبلور البولىميرات: يعتمد تكوين التراكيب البلورية من مصهور البولىمر اعتماداً كلياً على لزوجة المصهور. فعندما تنخفض درجة حرارة المصهور تزداد لزوجة مصهور البولىمر زيادة كبيرة، ونتيجة لذلك تتباطأ حركة انتقال الجزيئات أو السلاسل البولىمرية داخل المصهور، وعلى فأن سرعة تكوين النويات الجديدة للتراكيب البلورية تكون بطيئة جداً، ونتيجة لذلك فإن الجزيئات أو السلاسل البولىمرية تتجمد فى مواقعها مكونة بولىمر غير متبلور (بولىمر زجاجى)، وبالتالي فإن التبريد المفاجئ عادة يمنع أو يحد من تكون التراكيب البلورية فى البولىمر، لأن سرعة التبريد تكون عالية لا تسمح للنويات بالنمو لتكوين تراكيب بلورية أكبر حجماً، أما تبريد المصهور بشكل تدريجى وببطء فيساعد على تكوين ونمو التراكيب البلورية. إن المواد البلورية القادرة على التبلور والتي لها درجة انصهار محددة يكون لها فى مصهوراتها عند أى درجة حرارة معينة مجموعة من السلاسل البولىمرية، أو أجزاء منها درجة محددة من الانتظام أو التقارب بسبب القوى بين السلاسل. فعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة انصهارها تبدأ الأجزاء المتكتلة من السلاسل بالنمو وإضافة المزيد من السلاسل أو الجزيئات المجاورة إلى الهيكل البلورى، وبذلك ينمو الهيكل البلورى إلى أقراص صغيرة، ثم إلى صفائح بلورية ويسمى ذلك النمط من التبلور بالتبلور المتجانس. غير أن هناك نمط آخر من التبلور ناتج عن وجود دقائق صلبة صغيرة بمثابة شوائب صلبة فى مصهور البولىمر، وتقوم هذه الشوائب الصلبة بدور النويات وبذلك تكون سرعة نمو وتكوين التراكيب البلورية أكبر بكثير مما فى التبلور المتجانس الذى يحتاج إلى فترة زمنية محددة بهدف تكوين النويات ويسمى هذا النمط من التبلور بالتبلور غير المتجانس. وتتغير نسبة البلورة مع زمن التبلور ولا تكتمل عملية التبلور إلا بعد فترة طويلة نسبياً. وتزداد سرعة التبلور مع إنخفاض درجة حرارة المصهور إلى أن تبلغ نهايتها العظمى ثم تبدأ فى الأنخفاض بسبب تقيد حركة السلاسل

البوليمرية، أو عندما تصبح عملية التبلور معتمدة على انتشار أجزاء السلاسل البوليمرية وليس نتيجة لانتقالها.

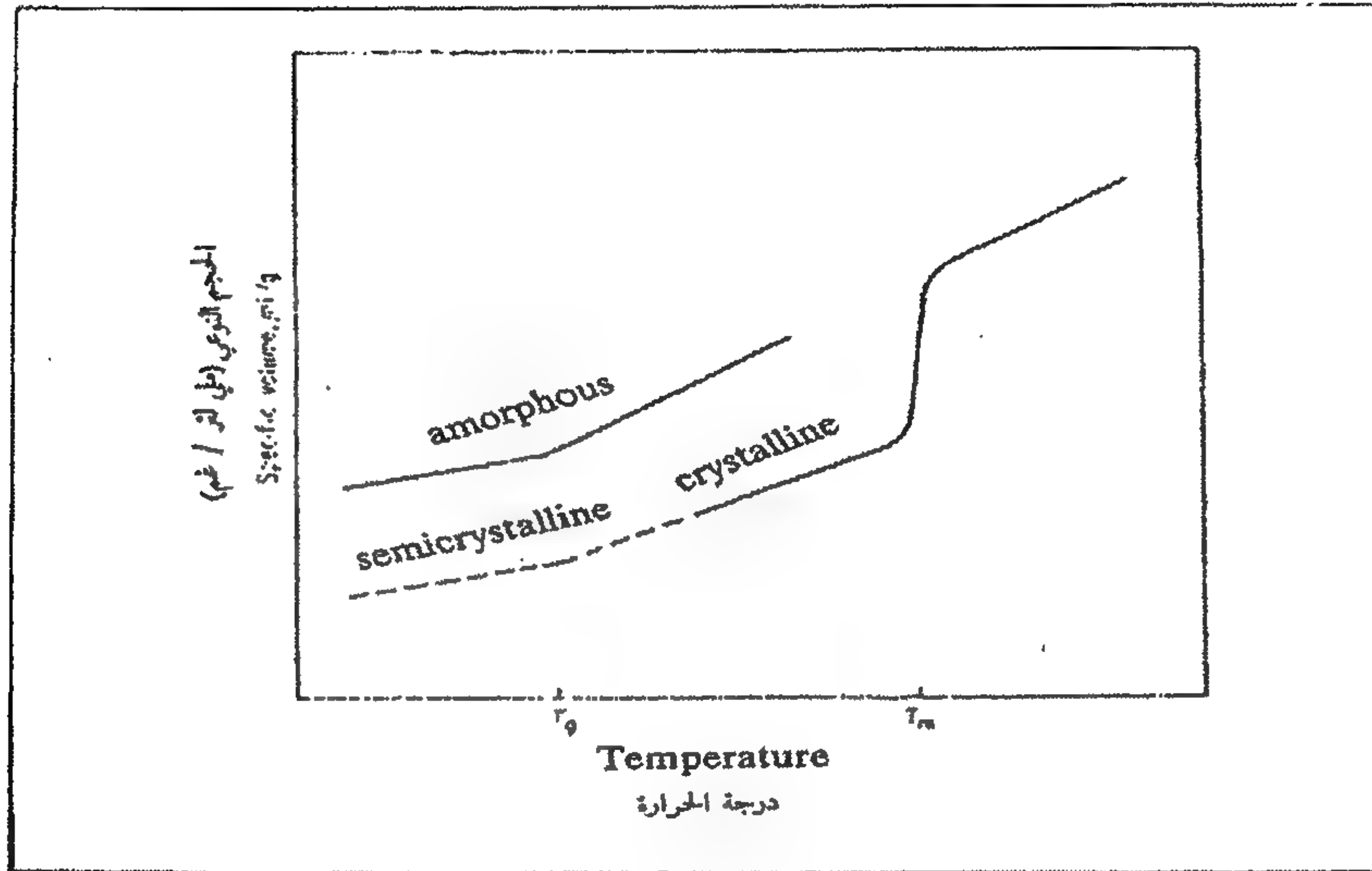
الحالة الزجاجية والبوليمرات غير المتبلورة؛

يمكن استخدام مصطلح البوليمرات الزجاجية للتعبير عن البوليمرات غير المتبلورة amorphous (العشوائية) التي لا تظهر أية درجة من التبلور عند فحصها بالأشعة السينية. غير أن ذلك لا ينفي وجود تراكيب منتظمة صغيرة جداً بين أجزاء السلاسل البوليمرية. وبعضها له أهمية صناعية في الوقت الحاضر مثل البولي ستيرين وبولي كلوريد الفينيل والبولي كربونات وأسترات السليولوز وبولي أوكسيد الفينيلين وبولي ميثيل ميثا أكريلات والبولي أكريلونيتريل. وتمتاز البوليمرات الزجاجية ببعض الخواص المرغوبة مثل الشفافية وسهولة التصنيع. ولقد وضعت العديد من النظريات بهدف تفسير الحالة الفيزيائية لهذه البوليمرات.

نظريات الحالة الزجاجية في البوليمرات غير المتبلورة؛

تتكون البوليمرات الزجاجية (غير المتبلورة) عند تبريد مصهورات هذه البوليمرات بسبب الزيادة الكبيرة في لزوجة المصهور عند انخفاض درجة الحرارة إلى أقل من درجة الانصهار، وفي هذه الحالة تتغير حركة السلاسل فإذا كانت سرعة تكوين ونمو التراكيب البلورية بطيئة عندئذ تتجمد السلاسل البوليمرية في وضعيتها الموجودة في الحال السائلة، وبذلك يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية غير متبلورة. أما بالنسبة للبوليمرات شبه المتبلورة فهي تحتوي بدورها على نسبة معينة من البوليمر بحالة متبلورة تاركاً بقية البوليمر بحالة غير متبلورة. وهذه الظاهرة موجودة حتى مع البوليمرات المتبلورة، غير أن نسبة الجزء المتبلور تكون أكبر من الجزء الموجود بالحالة الزجاجية. وعندما تنخفض درجة حرارة المصهور وتتقيد حركة الجزيئات بسبب الزيادة الفائقة في لزوجة المصهور، وتبقى حرية الحركة في البوليمر الزجاجي (السائل المتجمد) مقصورة على المجموعات المعوضة ونهايات سلاسل البوليمر، غير أن البوليمر يبقى مرناً إلى أن تبلغ درجة الحرارة ما يسمى بدرجة

الانتقال الزجاجي وهي درجة الحرارة التي يحدث عندها تغيرات ملحوظة في صفات البوليمر الزجاجي الفيزيائية والميكانيكية، مثل تغير الحجم النوعي والسعة الحرارية والحرارة النوعية وعامل المرونة elastic modulus وغيرها.



شكل رقم (105) مخطط يوضح كيفية تغير الحجم النوعي مع درجة الحرارة، وخاصة عند درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الأنصهار البلورية عند التبريد المفاجيء للمصهور. ويلاحظ من الشكل أن لسرعة التبريد تأثير كبير على نوع البوليمر الناتج، فإذا كان التبريد بطيئاً جداً فإن ذلك قد يفسح المجال للسلاسل البوليمرية بالحركة الموضعية وترتيب نفسها على هيئة تراكيب بلورية.

درجة الانتقال الزجاجي، Glass-Transition Temperature

تكون معظم البوليمرات إما بوليمرات غير متبلورة (زجاجية) أو تحتوى على مناطق غير متبلورة حتى ولو كانت من البوليمرات المتبلورة. ومن خصائص الحالة الزجاجية في البوليمرات تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة حرارة معينة تسمى درجة الانتقال الزجاجي T_g وهي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر من مادة زجاجية صلبة قوية إلى مادة مرنة جلدية، و فوق درجة الانتقال الزجاجي يكون البوليمر ليناً

ومرنًا. ويكون البوليمر عند درجة الحرارة هذه إما في الحالة المطاطية أو على هيئة سوائل عالية اللزوجة. وتتغير خواص البوليمر الميكانيكية تغيراً كبيراً عند درجة الانتقال الزجاجي، على سبيل المثال، يقل معامل المرونة $elastic\ modulus$ حوالي 1000 مرة عندما ترتفع درجة الانتقال فوق درجة الانتقال الزجاجي، ولهذا السبب تعتبر درجة الانتقال الزجاجي من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات من حيث اعتماد الخواص الميكانيكية للبوليمرات عليها، حيث تحدث تغيرات كبيرة في العديد من الثوابت الفيزيائية عند درجة الانتقال الزجاجي منها معامل التمدد الحراري، والسعة الحرارية، ومعامل الانكسار، والتضاؤل الميكانيكي، وسلوك الرنين المغناطيسي، والخواص الكهربائية وغيرها. وتتصف البوليمرات المطاطية أو المرنة بأن درجة انتقالها الزجاجية تقع تحت درجة الحرارة الطبيعية، ولهذا السبب تتصف بالمرونة، بينما تكون درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات الهشة $brittle$ والصلدة $rigid$ فوق درجة حرارة الغرفة. ولا تعتبر درجة الانتقال الزجاجي انتقالاً حقيقياً من الرتبة الأولى ويعود سبب ذلك إلى عدم تغير الحالة الفيزيائية للبوليمر قبل وبعد هذه الدرجة الحرارية، بينما نلاحظ أن درجة الانصهار البلورية تعتبر انتقالاً حقيقياً من الرتبة الأولى لأنها تتضمن تغير في الطور الفيزيائي عندما يتحول البوليمر من صلب متبلور إلى مصهور سائل لزج.

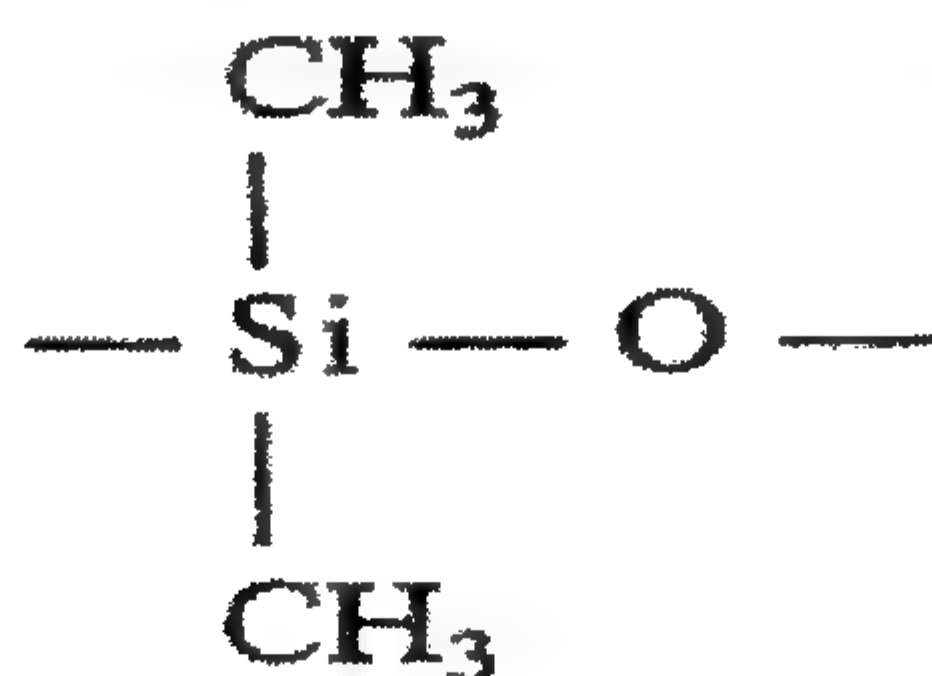
العوامل المؤثرة على درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات:

هناك كثير من العوامل التي تؤثر على T_g يعتمد البعض منها على التركيب الكيميائي وتعتمد الأخرى على بنية السلاسل البوليمرية.

1 - العوامل المعتمدة على التركيب الكيميائي:

أ- صلادة السلاسل البوليمرية ومرونتها:

يعمل وجود المجموعات المعوضة أو الأواصر الكيميائية على زيادة مرونة السلاسل البوليمرية وخفض درجة الانتقال الزجاجي. ومن أمثلة ذلك التراكيب الأليفاتية، الارتباطات الإثيرية ومجموعات أخرى مثل:



ويؤثر وجود مجموعات أليفاتية معوضة على سلسلة البوليمر على T_g وكلما ازداد طول السلسلة الأليفاتية المعوضة كلما أنخفضت T_g .

ب- المجموعات الصلدة: يؤدي وجود مجموعات صلدة مثل التراكيب الأروماتية المعوضة ومجموعات البيوتيل الثلاثية إلى زيادة درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر، كما أن وجود مجموعات معوضة معوقة على سلسلة البوليمر تخفض من T_g .

ج- قطبية البوليمر: إن لقطبية السلاسل البوليمرية وكثافة طاقة التماسك e -cohesive ergy تأثير كبير على T_g حيث تزداد بزيادة قطبية البوليمر وزيادة طاقة التماسك

د- تناظر السلسلة البوليمرية: تزداد T_g للبوليمرات كلما قل تناظر البوليمر حيث يلاحظ أن البوليمرات المتناظرة يكون لها T_g أقل من البوليمرات غير المتناظرة.

و- الأعاقة الفراغية: تزداد درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر بوجود المجموعات المسببة للأعاقة الفراغية للسلاسل البوليمرية.

2 - العوامل التركيبية المؤثرة؛ يوجد عدد من العوامل التركيبية المؤثرة على درجة

الانتقال الزجاجي للبوليمرات ومن أهمها مايلي:

أ- الوزن الجزيئي: للوزن الجزيئي للبوليمرات تأثير ملحوظ على T_g .

ب- التشابك: تزداد T_g بزيادة درجة تشابك البوليمرات لأن عملية التشابك تقيد حركة السلاسل، وتستغل هذه الفكرة تكنولوجياً في زيادة T_g لبعض البوليمرات كما هو الحال في تقسية المطاط بعملية الفلكنة حيث ترتفع T_g للبوليمر كلما ازدادت درجة التشابك كما هو الحال مع بعض راتنجات الفينول فورمالدهيد، وراتنجات الأيبوكسي حيث تزداد T_g تدريجياً مع زيادة درجة التشابك إلى درجة قد تصبح T_g للبوليمر اعلى من درجة تفككة.

ج- البلمرة المشتركة Co-Polymerization: إن درجة الانتقال الزجاجي للكوبوليمرات تتوسط بين T_g لكلا نوعي البوليمرين المتجانسين المتكون منها البوليمر.

د- درجة التفرع: تقل درجة الانتقال الزجاجي بزيادة درجة التفرع في البوليمرات. ويعود سبب ذلك إلى أن زيادة درجة التفرع تؤدي إلى زيادة عدد نهايات السلاسل وبذلك يزداد الحجم الحر الموجود عند هذه النهايات.

هـ- اللدانات (المليينات): تعتبر اللدانات سوائل ذات درجات غليان مرتفعة نسبياً، وهي تضاف إلى البوليمرات بغرض خفض درجة انتقالها الزجاجية وزيادة الصفات المطاطية في البوليمر، كما أن لها قدرة على خفض لزوجة مصهور البوليمر وهذه الخاصية هامة جداً عند تصنيع البوليمرات حيث يسهل حقن المصهور إلى القالب، أو يسهل بثقة وبذلك يمكن تصنيع البوليمر عند درجات حرارة منخفضة. ويجب أن تكون المواد اللدنة غير متطايرة وتتراوح درجة انتقالها الزجاجية عادة ما بين 50 - 150 م⁵

طرق قياس درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر:

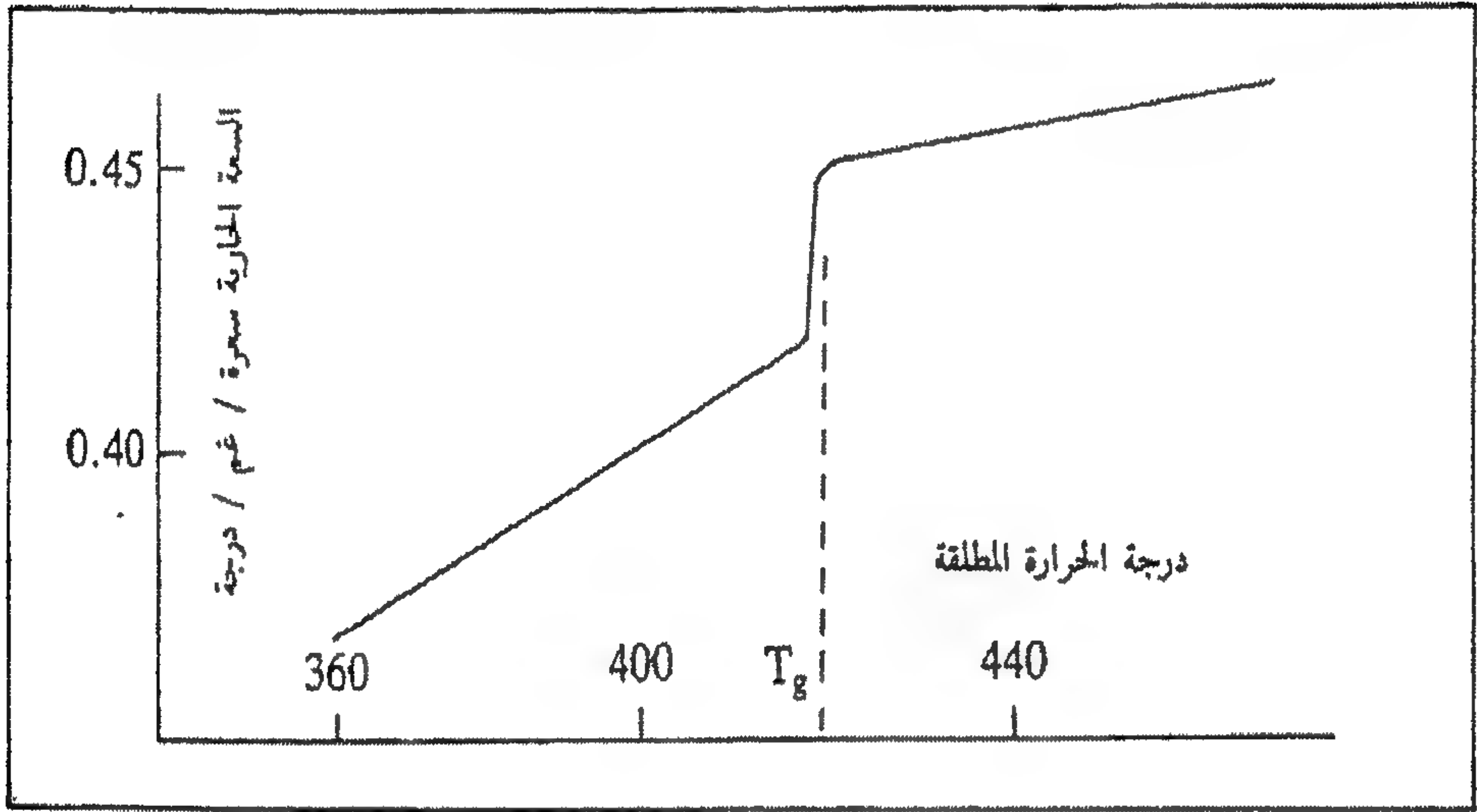
يمكن قياس درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات بالعديد من الطرق والأجهزة المتطورة، وذلك بالاعتماد على تغير إحدى خواص البوليمر الفيزيائية أو الميكانيكية أو الحرارية، ومن أهم هذه الطرق مايلي:

أ- الطرق المعتمدة على قياس الحجم النوعي للبوليمر: يستخدم لقياس الحجم النوعي أجهزة خاصة تسمى dilatometers يمكن بواسطتها قياس التغير في الحجم بتغير

درجة الحرارة حيث يحدث تغير ملحوظ في الحجم النوعي للبوليمر عند T_g .

ب- الطرق المعتمدة على قياس تغير معامل الانكسار مع درجة الحرارة: لقد وجد أن معامل الانكسار refractive index للبوليمر يتغير مع درجة الحرارة، ويكون هذا التغير كبيراً بالنسبة للبوليمرات عند درجة الانتقال الزجاجي.

ج- الطرق المعتمدة على قياس التغير في الحرارة النوعية: تزداد الحرارة النوعية مع زيادة درجة الحرارة، إلا أن هذه الزيادة تكون أكبر بكثير عند درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر. ويعتمد قياس الحرارة النوعية على سرعة التسخين، وهناك عدد من الأجهزة المتطورة التي يمكن استخدامها لقياس الحرارة النوعية مثل di -ferential scanning calorimetry



شكل رقم (106) تغير السعة الحرارية مع درجة الحرارة بالنسبة للبولي كربونات.

د- الطرق المعتمدة على قياس التغير في المحتوى الحراري: يتغير المحتوى الحراري للبوليمرات مع تغير درجة الحرارة ويكون هذا التغير كبيراً عند درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر وعند درجة انصهاره، ويستفاد من هذا التغير في قياس كل من T_m و T_g ويتم ذلك بواسطة أجهزة حرارية حساسة مصممة لهذا الغرض.

هـ- الطرق المعتمدة على قياس التغير في الخصائص الميكانيكية للبوليمرات: يحدث تغير كبير على الكثير من خواص البوليمرات الميكانيكية عند درجة الانتقال الزجاجي ولذلك يتخذ التغير في بعض هذه الخصائص كوسيلة لتحديد درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات. ومن أهم هذه الخصائص اللزوجة-المرونية.

الفصل السابع عشر

الخواص الميكانيكية للبولىميرات

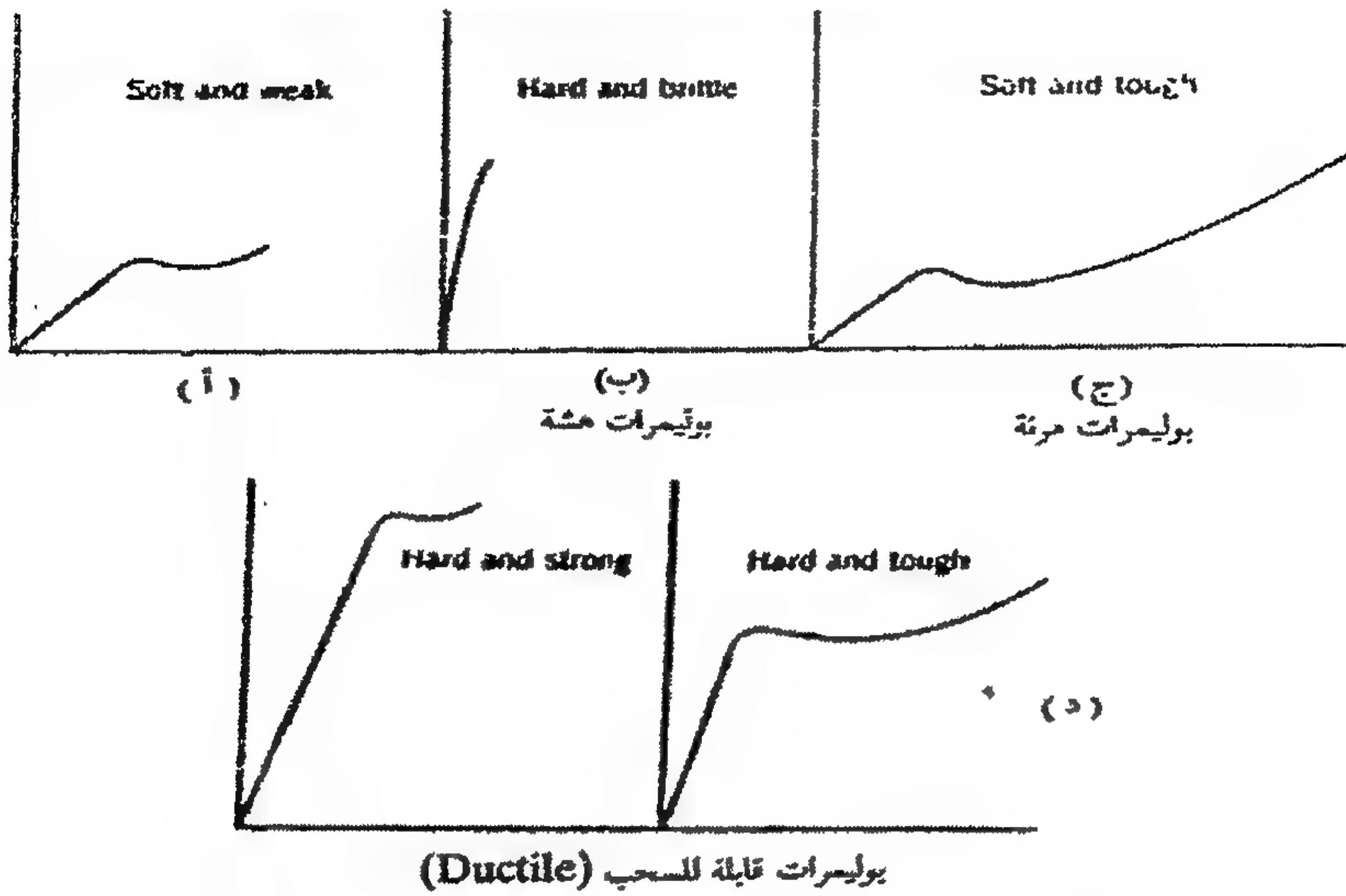
مقدمة:

تعتمد منافسة المواد البولىميرية للمواد البنائية الأخرى على خواصها الميكانيكية المرغوبة، من حيث قوتها ومرونتها، إضافة إلى سهولة تصنيعها ورخصها نسبياً، ولهذا السبب تعتبر الخواص الميكانيكية للبولىميرات من أهم خواص البولىميرات من الناحية التطبيقية. ويجب على كل من يتعامل مع مثل هذه المواد البولىميرية أن يكون ملماً ببعض المعلومات المتعلقة بالخواص الميكانيكية للبولىميرات بهدف معرفة كيفية تغيير هذه الخواص لتلائم الاستخدامات المحددة لها، بهدف إختيار الاستخدام المناسب لكل بولىمر فإن البولىميرات تغطى استخدامات واسعة ابتداء من المواد الصمغية، ومروراً بالمواد المطاطية والمواد البلاستيكية ثم الراتنجات الحرارية، ولكل صنف من هذه الأصناف خواص معينة، وهذه الخواص ليست خواص مطلقة بل تتأثر وتعتمد على عدة عوامل متعلقة بتركيب البولىمر وعوامل أخرى بيئية. وتتضمن العوامل المرتبطة بتركيب البولىميرات المؤثرة على خواصها الميكانيكية مايلى: الوزن الجزيئى وانتشار الوزن الجزيئى للبولىمر- التشابك والتفرع- التبلور والتركيب البلورى فى البولىميرات- البلمرة المشتركة co-polymerization- ونوع الكوبولىميرات- الملدنات plasticisers والتلدين- التوجيه الجزيئى واتجاه التوجيه- المواد المائلة- العوامل الكيميائية المتعلقة بالتركيب الكيميائى للبولىمر مثل الاستقطاب وخطية السلاسل وتركيب البولىمر سواء كان اليفاتى أو أروماتى ونوع القوى الجزيئية وغيرها من العوامل. ومن أهم العوامل الخارجية البيئية أو الاستخدامية التى لها تأثير بالغ على خواص البولىمر الميكانيكية مايلى: درجة الحرارة- زمن الأجهاد وسرعة- سعة الأجهاد stress amplitude- الضغط- نوع التشوة (انسياب، شد، انضغاط، التواء) - التاريخ الحرارى للبولىمر والمعاملة الحرارية- طبيعة الظروف المحيطة. وهناك اعتماد

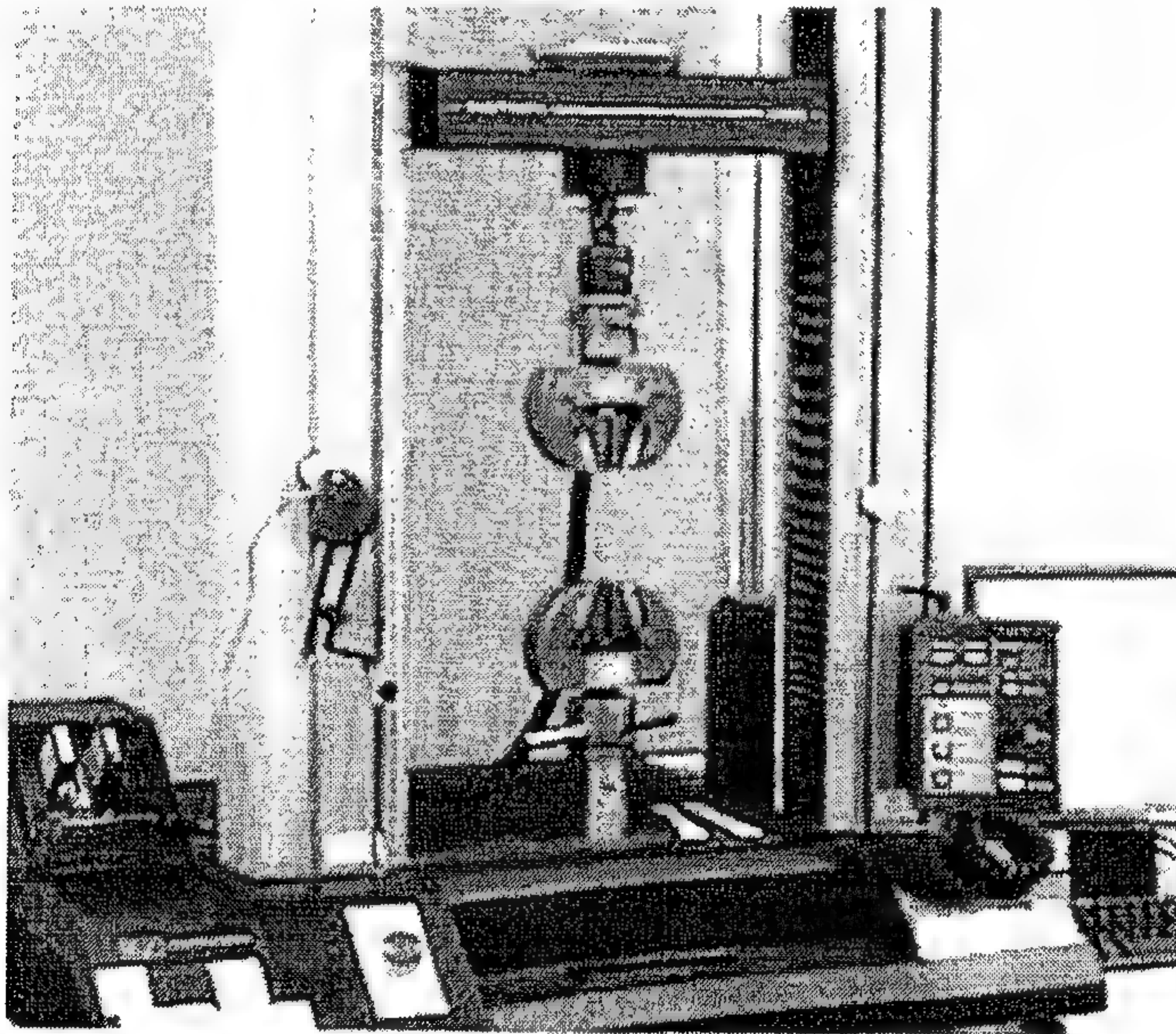
كبير للخواص الميكانيكية للبوليمرات على درجة الحرارة وزمن التحمل مقارنة بالمواد البنائية الأخرى الأقل تأثراً بهذين العاملين مثل المعادن ، ويعود سبب هذا الاعتماد إلى طبيعة البوليمر - اللزوجة المرونية. وعند تعريض السوائل اللزجة إلى إجهاد عليها فإن الأجهاد يتلاشى على صورة حرارة ، وعند رفع الأجهاد عليها تبقى في الحالة المشوهة غير قادرة على إعادة مواصفاتها الأولية. وفي نفس الوقت فإن البوليمرات تمتاز بصفات المرونة ، أى عند فرض إجهاد ما عليها فإنها تخزن الشغل الواقع عليها في صورة طاقة مخزونة فتسترجع الأبعاد الأولية للبوليمر بمجرد زوال الأجهاد. وعند اختيار البوليمر المناسب لاستخدامات معينة يجب دراسة مدى مقاومة البوليمر إلى أنواع الأجهاد المختلفة التي قد تتعرض لها المنتجات النهائية المصنوعة من البوليمر أثناء الاستخدام ، ولهذا السبب هناك خواص ميكانيكية محددة لكل صنف من أصناف البوليمرات. وتختلف الصفات الميكانيكية المطلوب قياسها للمطاط عن مثيلاتها المصنوعة من الألياف الصناعية أو الخاصة بالبلاستيك .

الأجهاد والتوتر: Stress-Strain

تعتبر دراسة التغير الحادث في أبعاد البوليمر كدالة للأجهاد من الخصائص الميكانيكية الهامة لجميع البوليمرات . فعند تسليط جهد ما نموذج على عينة من البوليمر بسرعة ثابتة وقياس التشوه الحادث في العينة إما بدلالة تغيير في الطول أو تغيير في المساحة في الحجم ، يمكن الحصول على سلوك البوليمر تحت تأثير الأجهاد. ومن طبيعة منحنى الأجهاد - توتر الحصول على معلومات مفيدة جداً عن خصائص البوليمر من حيث قوة ومتانة ومرونة ، وأقصى جهد يتحملة ، وأقصى استطالة تتحملها العينة وغيرها من المعلومات الهامة. ويقصد بالأجهاد القوة على وحدة مساحة المقطع العرضي للعينة. أما التوتر فهو الاستطالة أى التغير في الطول نتيجة للتعرض إلى الأجهاد. والاستطالة هي نسبة التغير في الطول إلى الطول الأصلي .



شكل (107) أنواع من المنحنيات (الأجهاد والاستطالة) لبعض أصناف البوليمرات الهامة.
 أ- ضعيف ولين. ب- صلد وهش. ج- لين وقوي. د- صلد وقوي.



شكل رقم (108) ماكينة قياس الشد والاستطالة

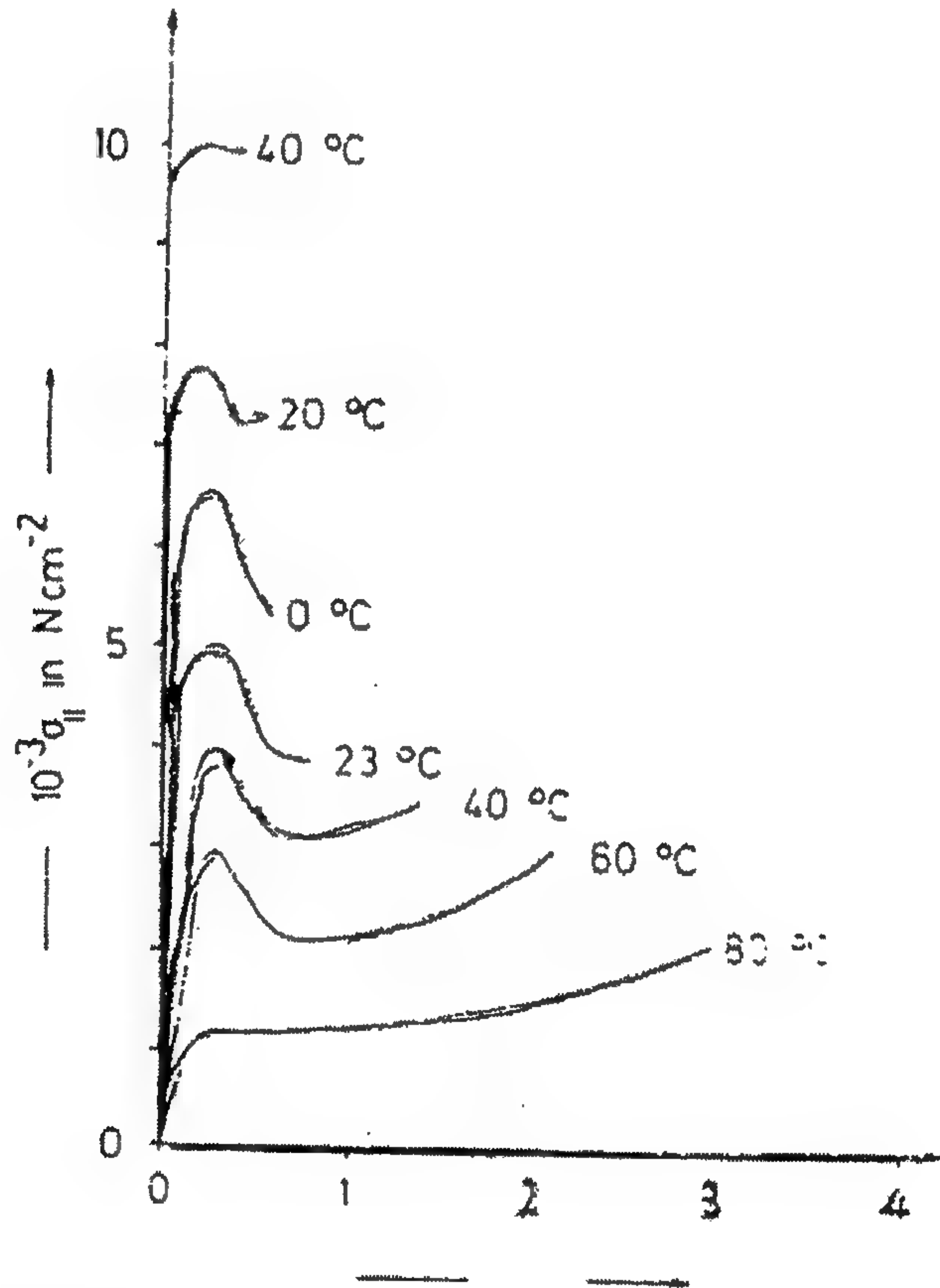
وتقسم المواد البوليمرية إلى عدة أصناف رئيسية هي:

أ- بوليمرات هشة brittle ب- بوليمرات قابلة للسحب ductile ج- بوليمرات مرنة.

ويلاحظ من المنحنيات السابقة ان الجزء الأول من المنحنى عبارة عن خط مستقيم يعبر عن المرونة والتي تتصف بها البوليمرات بشكل عام. وميل هذا الجزء من المنحنى يمثل معامل المرونة elastic modulus والذي يمثل النسبة بين الأجهاد stress والاستطالة أحد أنواع التوتر strain وضمن هذه الحدود عند إزالة الأجهاد عن العينة تسترجع أبعادها الأصلية لأن الطاقة المصروفة على تكون مخزنة على شكل طاقة مرونة. وعند تجاوز هذا الجزء إما أن تتمزق العينة عندما يكون البوليمر هشاً، أو يوهن yields عند نقطة معينة في العينة والتي تمثل أضعف نقطة وبذلك يقل الأجهاد، وأعلى جهد تتحملة العينة قبل أن توهن yields تسمى قوة الشد tensile yield strength وتمثل نقطة الوهن أو نقطة الخضوع نهاية السلوك المرن في البوليمر، وبعد هذه النقطة تكون التغيرات الطارئة على البوليمر غير معكوسة، أى أنه عند إزالة الأجهاد لا تسترجع العينة أبعادها الأصلية، بل تبقى مشوهة لأن الطاقة المصروفة هنا تستهلك في فك الأشتباك الفيزيائي بين سلاسل البوليمر، وقد تؤدي إلى كسر بعض الروابط الرئيسية في البوليمر. وبعد نقطة الخضوع yield point تبدأ منطقة الخضوع في العينة بالنمو على حساب طول العينة إلى أن تشمل جميع العينة الخاضعة للأجهاد، وبعد هذه المرحلة يلاحظ زيادة الأجهاد تدريجياً ويعود سبب ذلك إلى ترتيب سلاسل البوليمر في اتجاه محور السحب orientation وبذلك تزداد قوة العينة. ومع زيادة القوة المسلطة عليها (زيادة الأجهاد) تبلغ العينة مرحلة التمزق. ويلاحظ أن البوليمرات المرنة أو المطاطية لاتعاني ظاهرة الخضوع بل يزداد طول العينة ويكون التغير في مساحة المقطع العرضي بشكل متجانس على طول الجزء المعرض للأجهاد، إلى أن تبلغ مرحلة أقصى جهد يتحملة البوليمر المطاطي وعندئذ تتمزق العينة. وتمثل المساحة الكلية المحصورة بمنحني الأجهاد تمثل الشغل المصروف على العينة، أما البوليمرات التي لاتعاني ظاهرة الخضوع فعند تعرض عينة منها إلى إجهاد يحدث تغير في الطول إضافة إلى التغير الحادث في مساحة المقطع العرضي، غير أن النسبة بين هذين التغيرين ثابتة

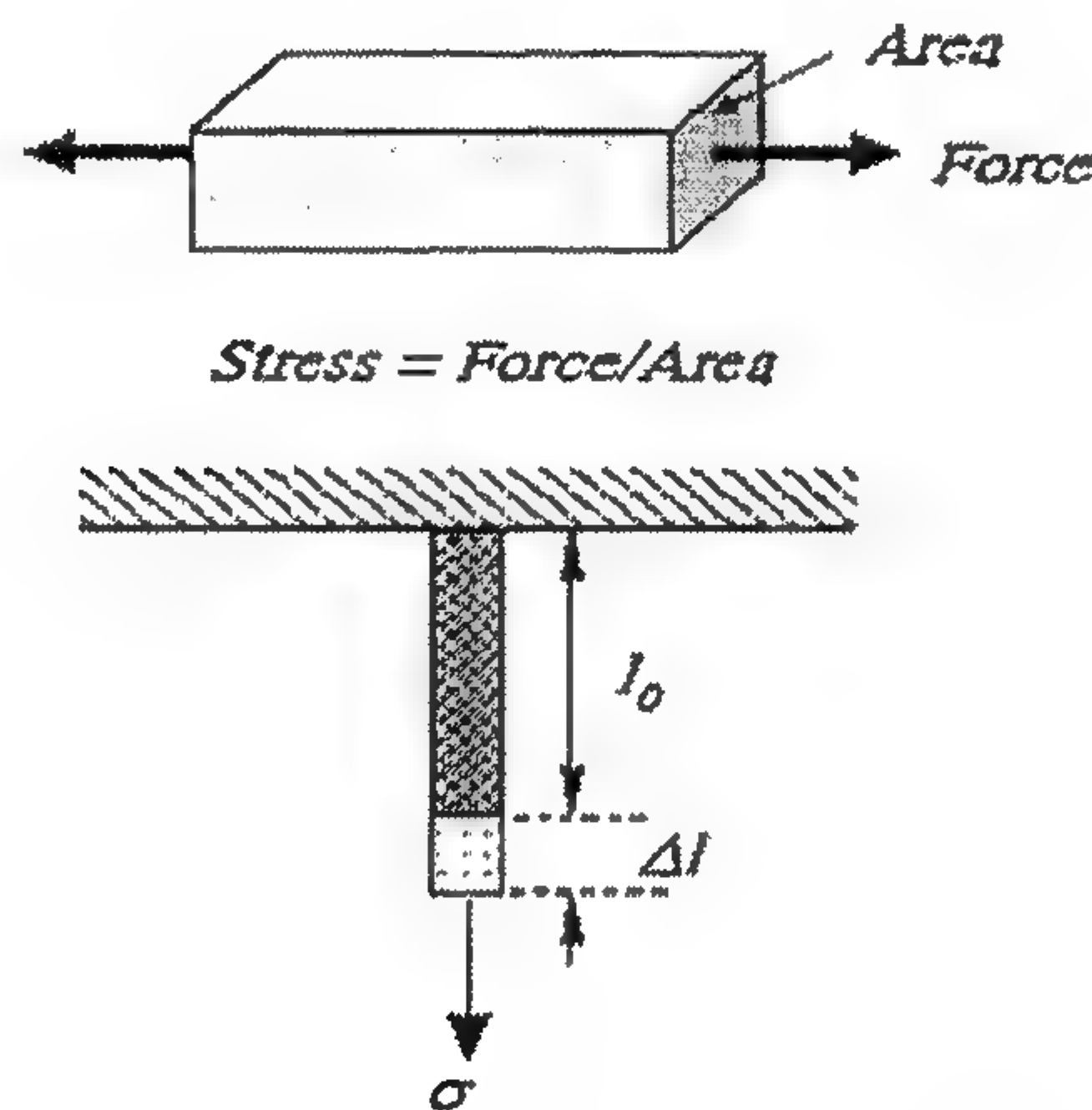
وتسمى بنسبة بويزن ν poisson's ratio . وبشكل عام فإن معظم المواد يزداد حجمها عند تعرضها لأجهاد الشد σ tensile stress . ويعتمد منحنى الشد والأستطالة على عوامل منها ما يتعلق بتركيب البوليمر ومنها ما يتعلق بظروف إجراء الفحص مثل العوامل التالية:

أ- درجة الحرارة: لدرجة الحرارة تأثير كبير على منحنى الشد والأستطالة، فعند ارتفاع درجة الحرارة يتغير منحنى الشد والأستطالة باتجاه السلوك المطاطي، وبإنخفاض درجة الحرارة يتغير المنحنى باتجاه السلوك الهش (القصيف). ويلاحظ زيادة قوة الشد مع إنخفاض درجة الحرارة مع حدوث نقص في الأستطالة، وانخفاض قوة الشد مع زيادة الأستطالة عند ارتفاع درجة الحرارة.

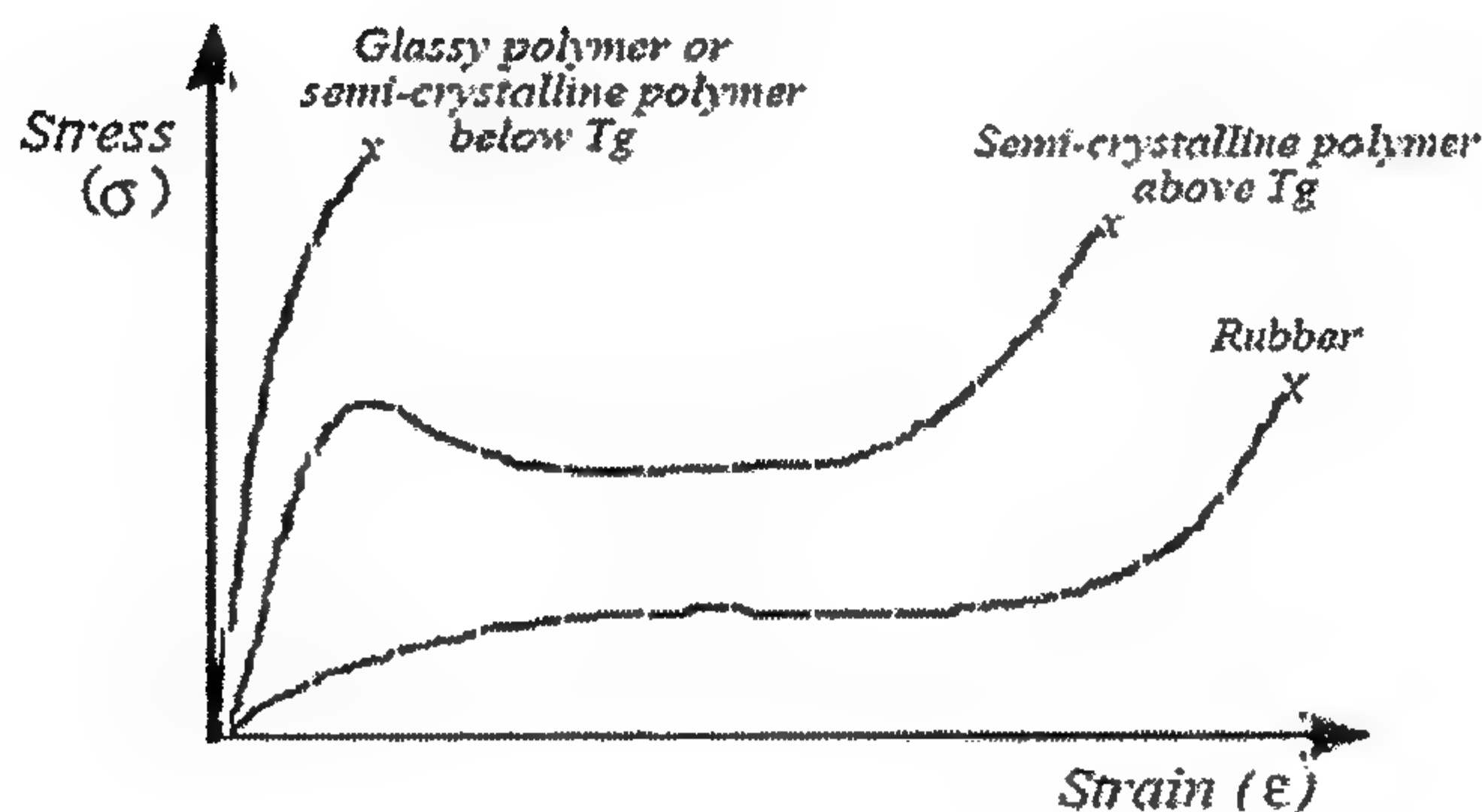


شكل رقم (109) تأثير درجة الحرارة على منحنيات الشد والأستطالة لعينة من PVC

ب- سرعة الشد: إن لسرعة السحب تأثير كبير على منحنى الأجهاد وعلى قوة الشد والاستطالة. وتعمل زيادة سرعة السحب strain على زيادة قوة الشد tensile strength وتقلل من الاستطالة إلى درجة قد تؤدي على التمزق الهش. ويعود سبب ذلك إلى أنه عند السرعات العالية للشد لا يكفي الوقت لسلاسل البوليمر للتخلص من الطاقة المصروفة عليها كإجهاد مما يؤدي إلى رفع درجة الحرارة عند نقطة معينة، ولكن عند سرعة الشد البطيئة يكون هناك وقت كاف لسلاسل البوليمر لتستنفذ الطاقة على هيئة حرارة تنتشر على مساحة أكبر من العينة، وبذلك يحدث إنخفاض لقوة الشد وزيادة الاستطالة.

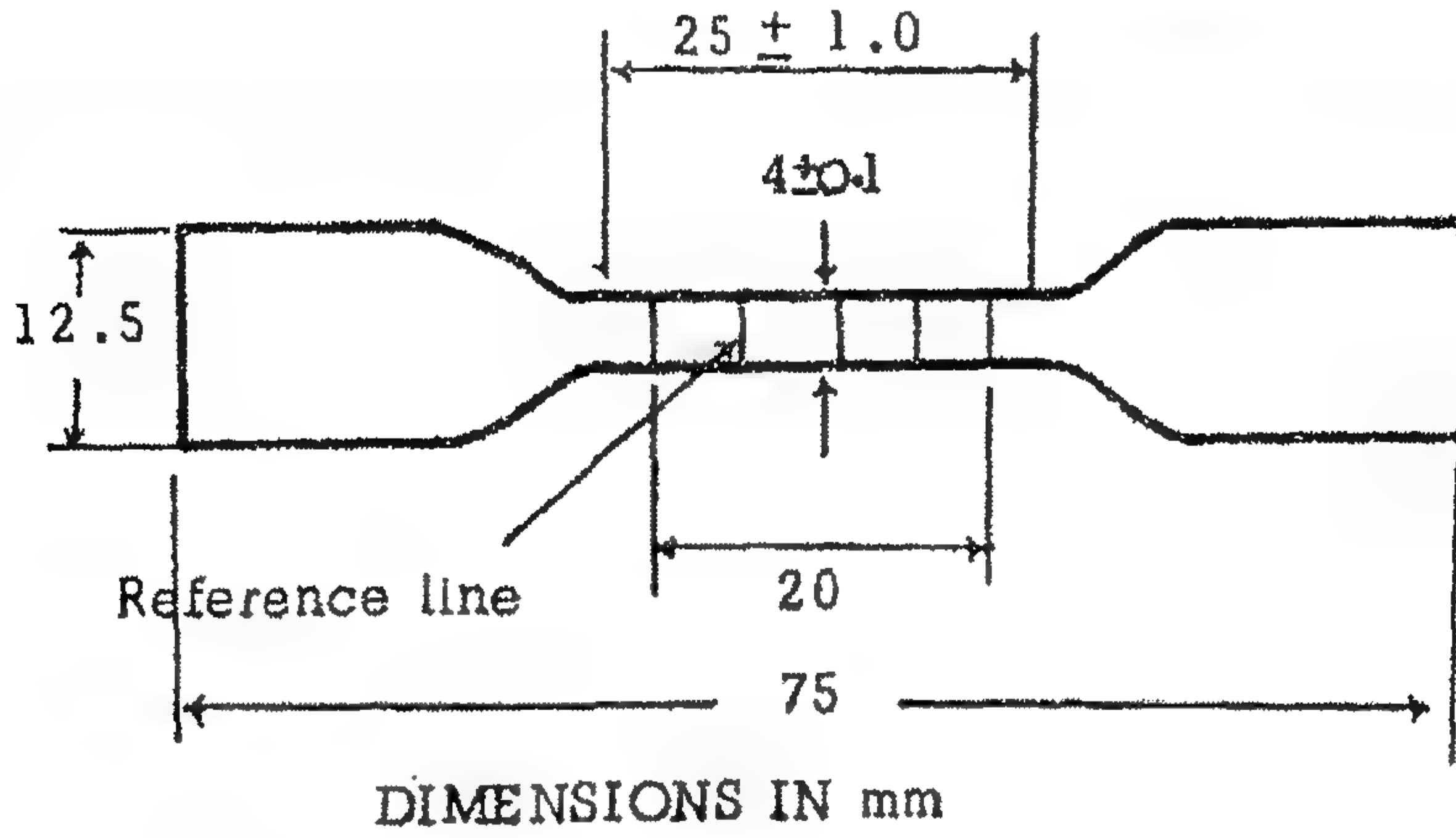


شكل (110) الشد والأجهاد.



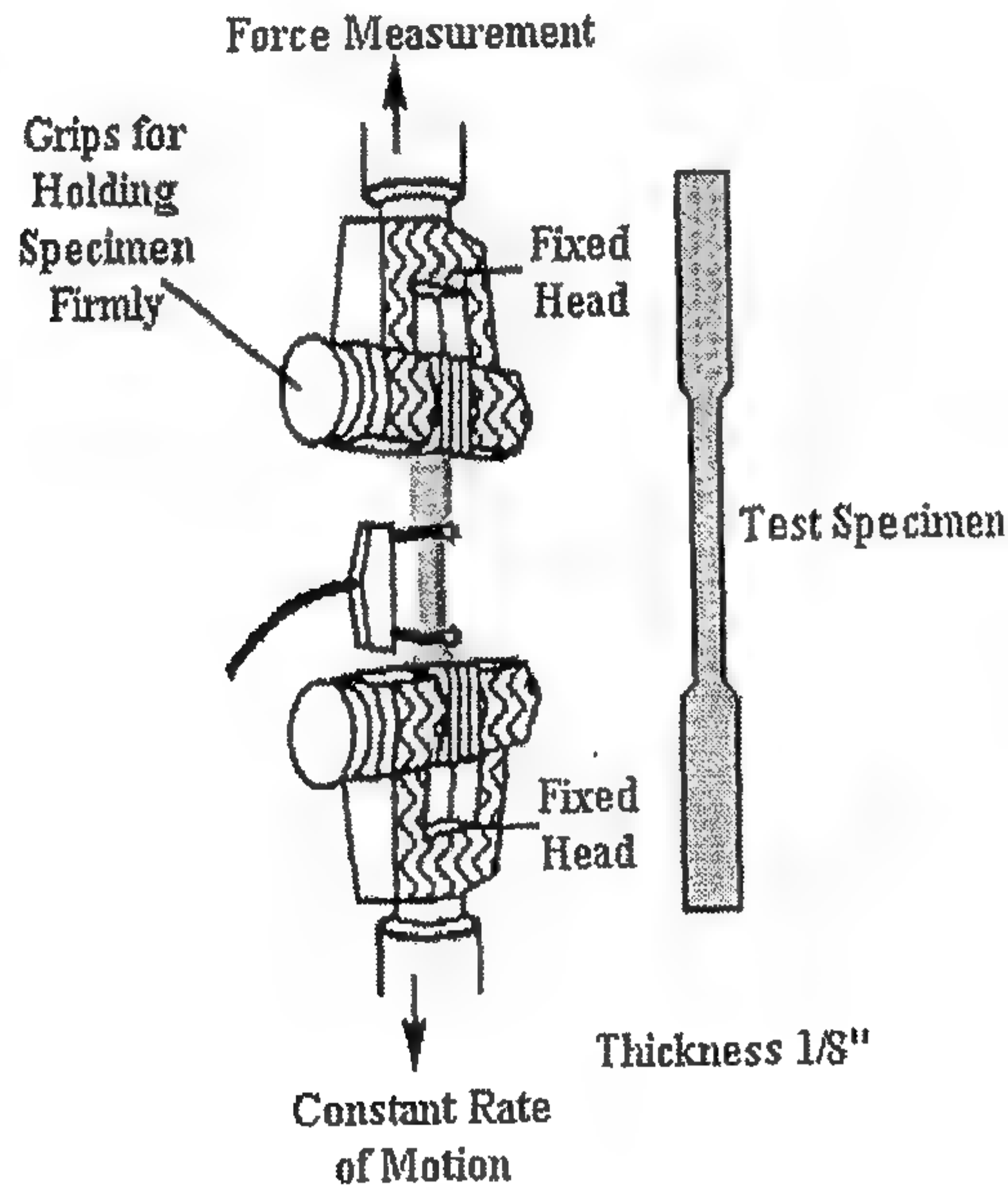
شكل (111) مخطط العلاقة بين الشد والأجهاد.

ج- تأثير الضغط: عند إجراء الفحص تحت تأثير ضغوط عالية يتأثر منحني الأجهاد. ولقد وجد أن زيادة الضغط الهيدروستاتيكي حول العينة يؤثر على قوة الشد والاستطالة بزيادة الضغط الهيدروستاتيكي مما يزيد من قوة الشد ويقلل من الاستطالة. ويعود السبب إلى تقليل الحجم الحر في البوليمر عندما يكون معرضاً لضغط هيدروستاتيكي عالي. وهناك عوامل تركيبية تؤثر على منحني الأجهاد مثل الوزن الجزيئي. ولقد وجد أن زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر تزيد من قوة الشد غير أن هذه الزيادة تبلغ نهاية عظمى بعدها يكون لزيادة الوزن الجزيئي تأثير خفيف على قوة الشد. ويتأثر منحني الأجهاد بدرجة التشابك حيث أن زيادة درجة التشابك تؤدي إلى زيادة في قوة الشد ونقصان في الاستطالة. ويستفاد من هذه الخاصية تكنولوجياً في تقسية المطاط لزيادة صلابته وتقليل مرونته، وذلك بفعل تكوين ارتباطات تشابكية في البوليمر إما بإضافة الكبريت أو بإضافة عوامل تشابكية أخرى crosslinking agents. ومن العوامل الأخرى المؤثرة على منحني الأجهاد وقوة الشد والاستطالة اللدائن والكوبوليمرات. وقد وجد بأن لعملية التليين والبلورة المشتركة تأثير كبير على منحني الأجهاد حيث تقل قوة الشد وتزداد الاستطالة بزيادة نسبة اللدائن أو البلورة المشتركة. أما بالنسبة للمواد المائلة فهي تقلل من الاستطالة وتزيد من قوة الشد ويعتمد ذلك على نوع المواد المائلة ونسبتها في البوليمر. وللمعاملة الحرارية للبوليمرات غير المتبلورة تأثير واضح حيث تزداد قوة الشد عند درجات حرارة تقع دون درجة الانتقال الزجاجي. ومن النقاط الهامة عند إجراء فحص الأجهاد والاستطالة اختيار شكل العينة المستخدمة في الفحص. ويوجد نوعان من الأشكال المتفق عليها، فإما أن تكون على هيئة شريط أو شريط ذا نهايتين نصف كرويتين.



شكل رقم (112) شكل العينات المستخدمة لأختبارات الشد والأستطالة.

ففى حالة استخدام النوع الأول من العينات يسهل حساب الأستطالة بدقة أكثر مما فى حالة استخدام النوع الثانى ، إلا أن نقطة الضعف المتعلقة بها هو سهولة انزلاقها بين مواسك clamps الجهاز . أما عينات النوع الثانى يمكن التخلص من مشكلة انزلاق العينة بسبب نهايتها العريضة التى يسهل تثبيتها بواسطة المواسك .

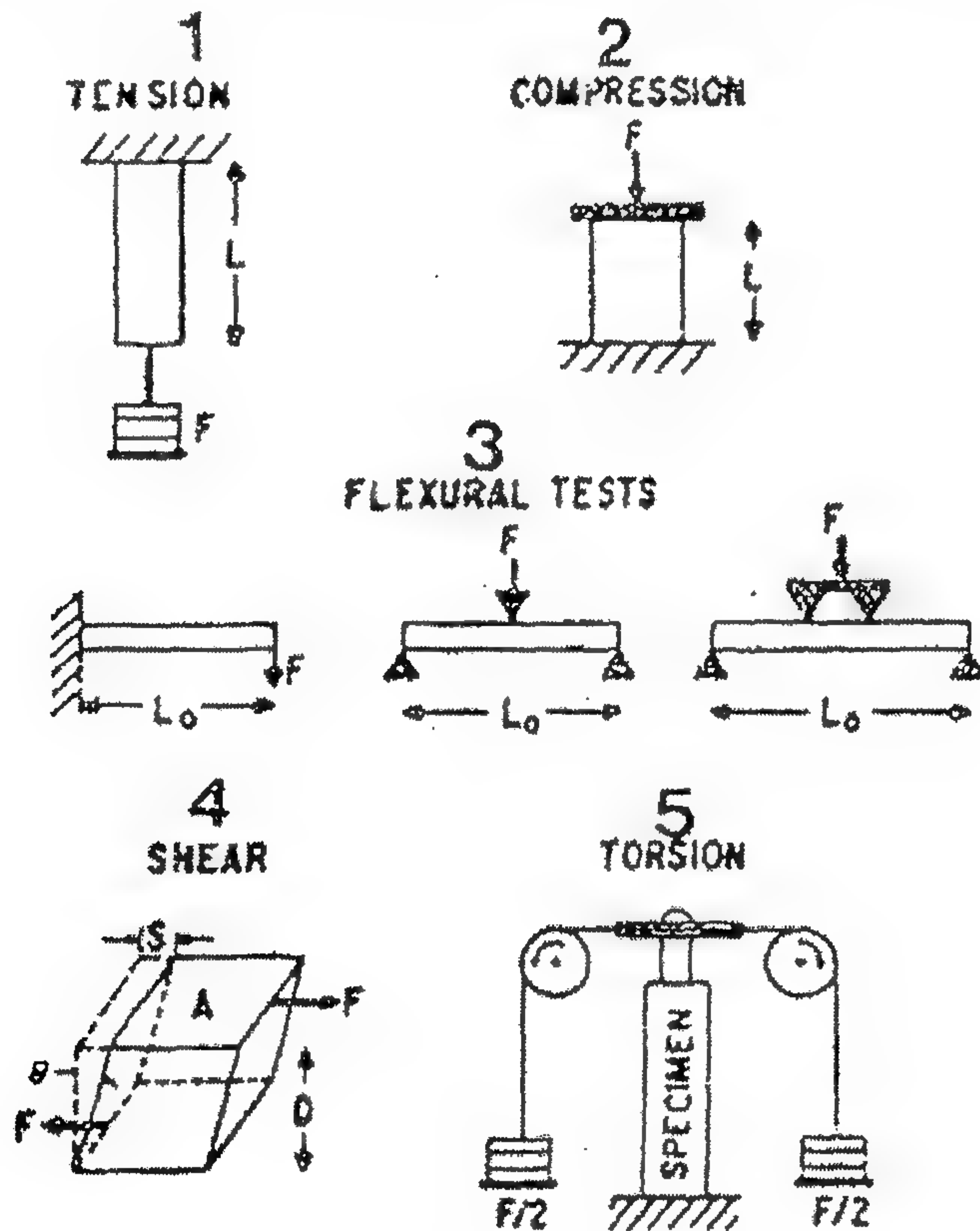


شكل رقم (113) قوابض إمساك العينات المطلوب فحصها.

وقد وجد أن هناك علاقة مباشرة بين محور التوجيه أى المحور الذى تكون فيه السلاسل مرتبة فى العينة. وقد وجد بأن لمحور التوجيه تأثير ملحوظ على منحنى الأجهاد بشكل عام وقوة الشد والاستطالة.

الخواص الانزلاقية (الزحف) : creep properties

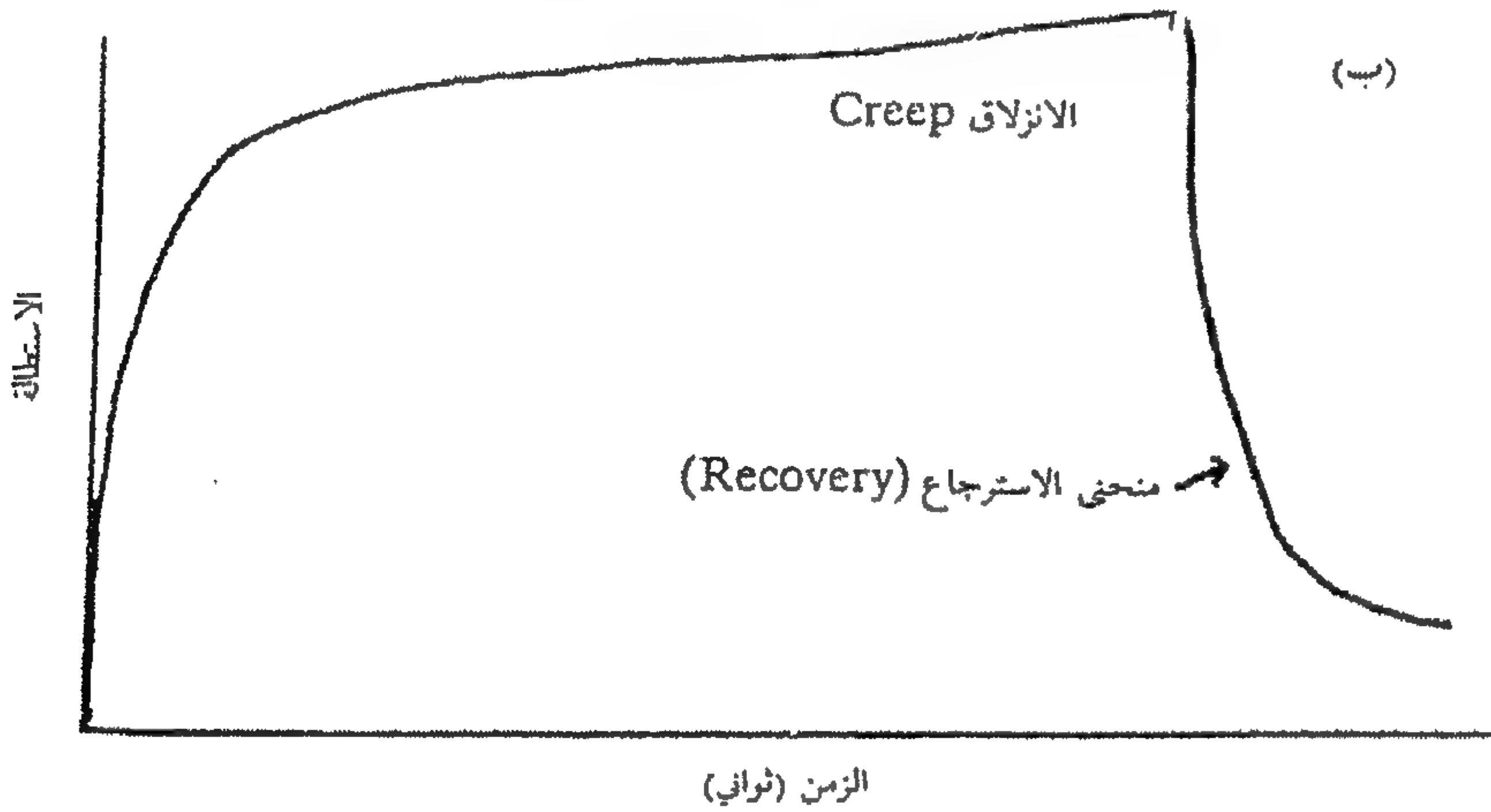
تعتبر خواص الانزلاق من الخصائص الهامة جداً من الناحية التطبيقية، ويقصد بها مقدار التشوه أو التغير أو التوتر الناتج عن إجهاد ثابت بمرور الزمن. ويمكن قياس مقاومة البوليمر للانزلاق إما تحت تأثير الشد tension أو الأنضغاط أو الانسياب shear أو اللوى flexure أو الالتواء الدورى torsion ولكن المستخدم عادة هو قياس التغير فى الطول تحت تأثير إجهاد ثابت، وفى فحوصات الانزلاق يقاس التشوه الناتج بمرور الزمن. وتكمن أهمية هذه الاختبارات فى قياس التغير فى الخواص الميكانيكية كدالة للزمن لأن الزمن ودرجة الحرارة من العوامل الرئيسية الهامة المؤثرة على الخواص الميكانيكية، وعلى سبيل المثال، يمكن عن طريق هذه الاختبارات البسيطة معرفة الزمن التقريبى الذى يمكن أن تتحملة إطارات السيارات قبل أن تتشوه، وهو ما يؤخذ بعين الاعتبار عند تصميمها وتصنيعها.



شكل رقم (114) الطرق المختلفة المستخدمة فى قياس مطاوعة الانزلاق

- 1- creep compliance تحت تأثير الشد. 2- تحت تأثير الأنضغاط. 3- تحت تأثير الألتواء.
4- تحت تأثير الأنسياب. 5- تحت تأثير الألتواء الدورى.

ومن الناحية العملية يجب أن يكون التشوه الناجم عن الانزلاق فى حدود المرونة، فعند هذه الحدود يستطيع البوليمر أن يعيد شكله وأبعادة الأولية فى حالة إزالة الجهد عنه، أما إذا تجاوز هذه الحدود يبقى المنتج المصنوع من البوليمر مشوهاً حتى عند إزالة الجهد عنه. وقياس مقاومة البوليمرات للانزلاق بالنسبة للبوليمرات المطاطية سهلة جداً وذلك بسبب التغير الكبير الذى يحدث فى البوليمر تحت تأثير إجهاد مناسب. أما بالنسبة للبوليمرات الصلبة والهشة فإن قياس مقاومة الانزلاق صعب جداً لأن التغير الحادث يكون قليلاً جداً ويحتاج لأجهزة دقيقة لقياس هذا التغير.



شكل رقم (115)

منحنى انزلاق لأحد البوليمرات الذى يمثل العلاقة بين الاستطالة والزمن تحت إجهاد ثابت.

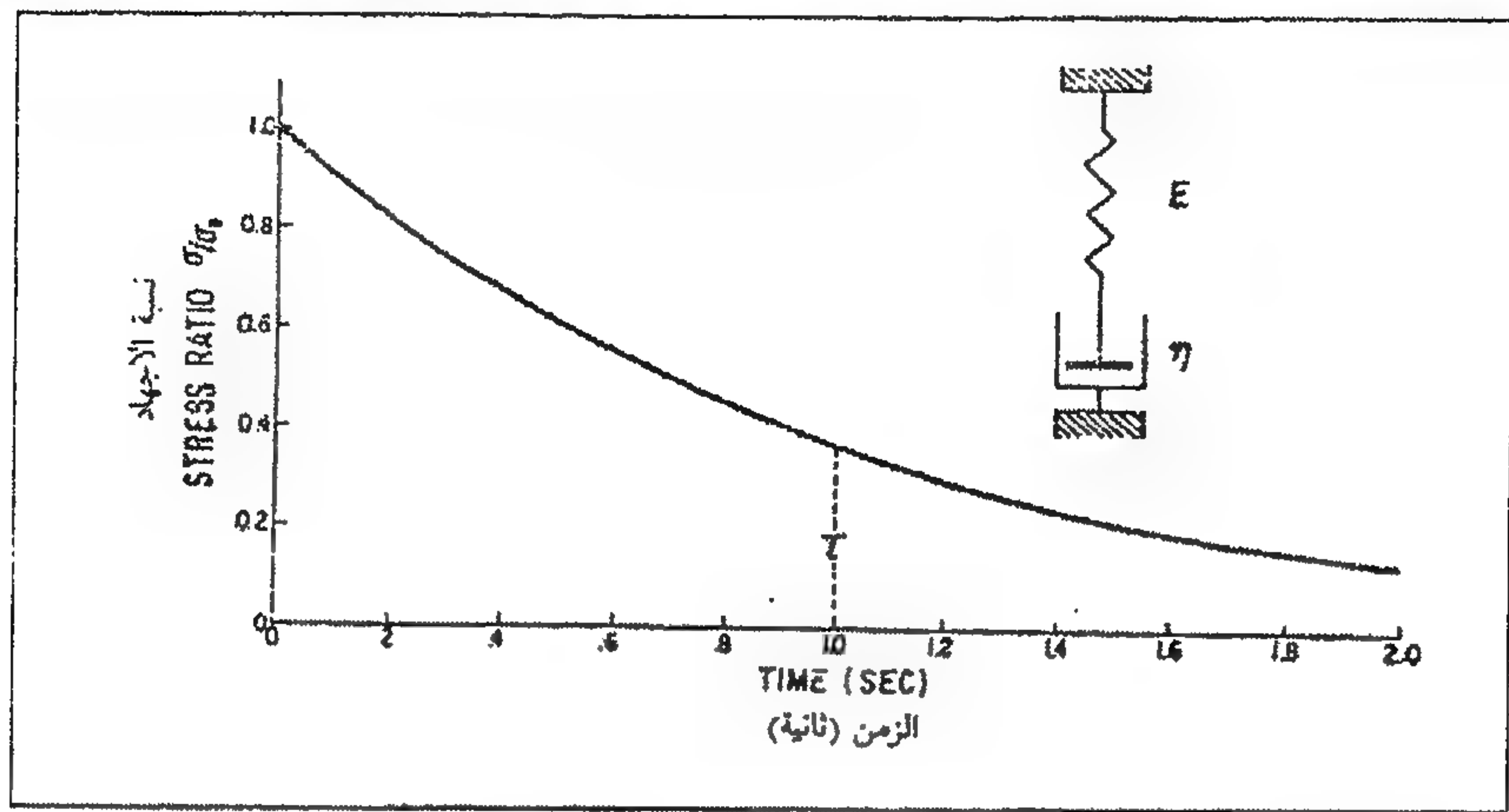
العوامل المؤثرة على مطاوعة الانزلاق؛

تعتمد المقاومة للانزلاق على درجة الحرارة اعتماداً كبيراً فكلما اقتربت درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجى للبوليمر كلما قلت المقاومة للانزلاق. أما عند درجات الحرارة المنخفضة فيقل الانزلاق وذلك لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية. ويقصد بمطاوعة الانزلاق حاصل قسمة الاستطالة عند زمن معين على الجهد المسلط.

ويستخدم هذا المصطلح بغرض التعبير عن الانزلاق بشكل مطلق دون الحاجة إلى ذكر مقدار الأجهاد المسلط. وتقاس مقاومة الانزلاق بوحدات (سم²/داين). وتعتمد مطاوعة الانزلاق على درجة التشابك في البوليمر، وخاصة عندما تكون درجة الحرارة المستخدمة للفحص أعلى من درجة الانتقال الزجاجي كما هو الحال في المطاط. أما عندما تكون درجة الحرارة أقل من درجة الانتقال الزجاجي فعندئذ يكون لدرجة التشابك تأثير قليل على مطاوعة الانزلاق ولهذا السبب تستغل ظاهرة التشابك في زيادة مقاومة البوليمرات المطاطية للانزلاق. ومن الأمثلة على ذلك تقسية المطاط بواسطة الكبريت (عملية الفلكنة). وتتأثر مطاوعة الانزلاق للبوليمرات بدرجة التبلور، ولقد وجد بأنه عند درجات التبلور المنخفضة تقل مطاوعة الانزلاق للبوليمر بسبب التراكيب البلورية التي تكون وسيلة لربط أجزاء السلاسل البوليمرية مع بعضها، إما بسبب التشابك الفيزيائي، أو بسبب القوى الجزيئية. غير أن مطاوعة الانزلاق للبوليمرات المتبلورة تكون شديدة الاعتماد على درجة الحرارة. وتتأثر مطاوعة الانزلاق بكل من الملدنات والبلمرة المشتركة فإنها تؤدي إلى زيادة مطاوعة الانزلاق. أما بالنسبة للمواد المائلة فإنها تقلل من مطاوعة الانزلاق. ويمكن القول بشكل عام بأن أي عامل يزيد من حرية حركة السلاسل البوليمرية يزيد من مطاوعة الانزلاق، وأي عامل يقيد حرية حركة السلاسل الموضعية يقلل من مطاوعة الانزلاق.

استرخاء الجهد: Stress Relaxation

يقصد بمصطلح استرخاء الجهد تغير الجهد اللازم للمحافظة على توتر أو استطالة ثابتة مع مرور الزمن، وهو عكس الانزلاق.



شكل رقم (116) نموذج لمنحنيات استرخاء الجهد حيث τ تمثل زمن الأسترخاء.

والزمن الذى تكون فيه سرعة التغير فى الجهد عالية يسمى زمن الأسترخاء . ويعتمد استرخاء الجهد على عدة عوامل أهمها درجة الحرارة حيث أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض معامل الأسترخاء وخاصة عندما تبلغ درجة الحرارة درجة الانتقال الزجاجى للبولىمر . أما التغير فوق وتحت هذه الدرجة الحرارية فيكون قليلاً نسبياً . ويقصد بمعامل الأسترخاء النسبة بين الجهد والأستطالة . ويعتمد معامل الأسترخاء اعتماداً كبيراً على الوزن الجزيئى للبولىمر ، وخاصة عندما تكون درجة الحرارة فوق درجة الانتقال الزجاجى . أما بالنسبة لدرجة التشابك فإن التشابك يقلل من التغير الذى يحدث فى معامل الأسترخاء .

قوة التصادم: Impact Strength

تعتبر اختبارات قوة التصادم مقياساً لقوة المواد البولىمرية ومقاومتها للأنكسار تحت تأثير السرعات العالية . وتعتبر الاختبارات هامة جداً من الناحية العملية لأننا نفضل المنتجات المصنوعة من البلاستيك التى لا تنكسر عند ارتطامها بالأرض ، أو ارتطامها مع بعضها البعض ، أو مع الأجسام الأخرى . ويمكن بواسطة اختبارات التصادم قياس قوة المنتجات البولىمرية وذلك من حساب الطاقة اللازمة لكسر عينة من البولىمر تحت ظروف

محددة قياسية من درجة حرارة ورطوبة وغيرها. ويعبر عادة عن قوة التصادم بطاقة الكسر. وبشكل عام فإن قوة التصادم للبولىميرات القابلة للسحب ductile أعلى من قوة التصادم للبولىميرات الهشة brittle. أما بالنسبة للبولىميرات المطاطية فإن قوة التصادم عالية جداً وليس لها أهمية تذكر لأن للبولىميرات المطاطية درجة حرارة انتقال زجاجي أقل من درجة حرارة الجو العادية.

جدول رقم (37)

قوة التصادم لبعض البولىميرات الهامة وتم القياس عند درجة حرارة 24م⁵ بطريقة أزود.

نوع البلاستيك	قوة الصدم (كيلوجول/م ²)	نوع البلاستيك	قوة الصدم (كيلوجول/م ²)
بولى ستيرين عادى	0.24 - 0.40	بولى ستيرين مضاد للصدمات	0.5 - 8
بوليمر ABS	1 - 10	PVC (rigid)	0.4 - 3
PVC عديد الخلطات	3 - 20	بولى ميثيل ميثا أكريلات	0.4 - 0.5
خلات السليولوز	1 - 5.6	نترات السليولوز	5 - 7
ايثيل سليولوز	3.5 - 6	نايلون 66-	1 - 3
نايلون - 6	1 - 3	بولى او كسى ميثيلين	2 - 3
بولى ايثيلين منخفض الكثافة	أكبر من 16	بولى ايثيلين على الكثافة	0.5 - 20
بولى بروبيلين	0.5 - 2	بولى كربونات	12 - 16
بولى فينيل فورمال	1 - 20	فينول - فورمالدهيد اغراض عامة	0.25 - 0.35
فينول - فورمالدهيد (مالىء لسالة القماش)	1 - 3	فينول - فورمالدهيد (مالىء ألياف زجاجية)	10 - 30
بولى تترافلوروايثيلين	2 - 4	نايلون 12-6	1 - 1.4
نايلون - 11	1.8	بولى فينيلين أو كسيد	5
بولى فينيلين أو كسيد (25% ألياف زجاجية)	1.4 - 1.5	بولى سلفون	1.3 - 5
بولى استر (مالىء ألياف زجاجية)	2 - 20	راتنجات الأيبوكسى	0.2 - 5
راتنجات الأيبوكسى (مالىء ألياف زجاجية)	10 - 30	بولى ايميد	0.9

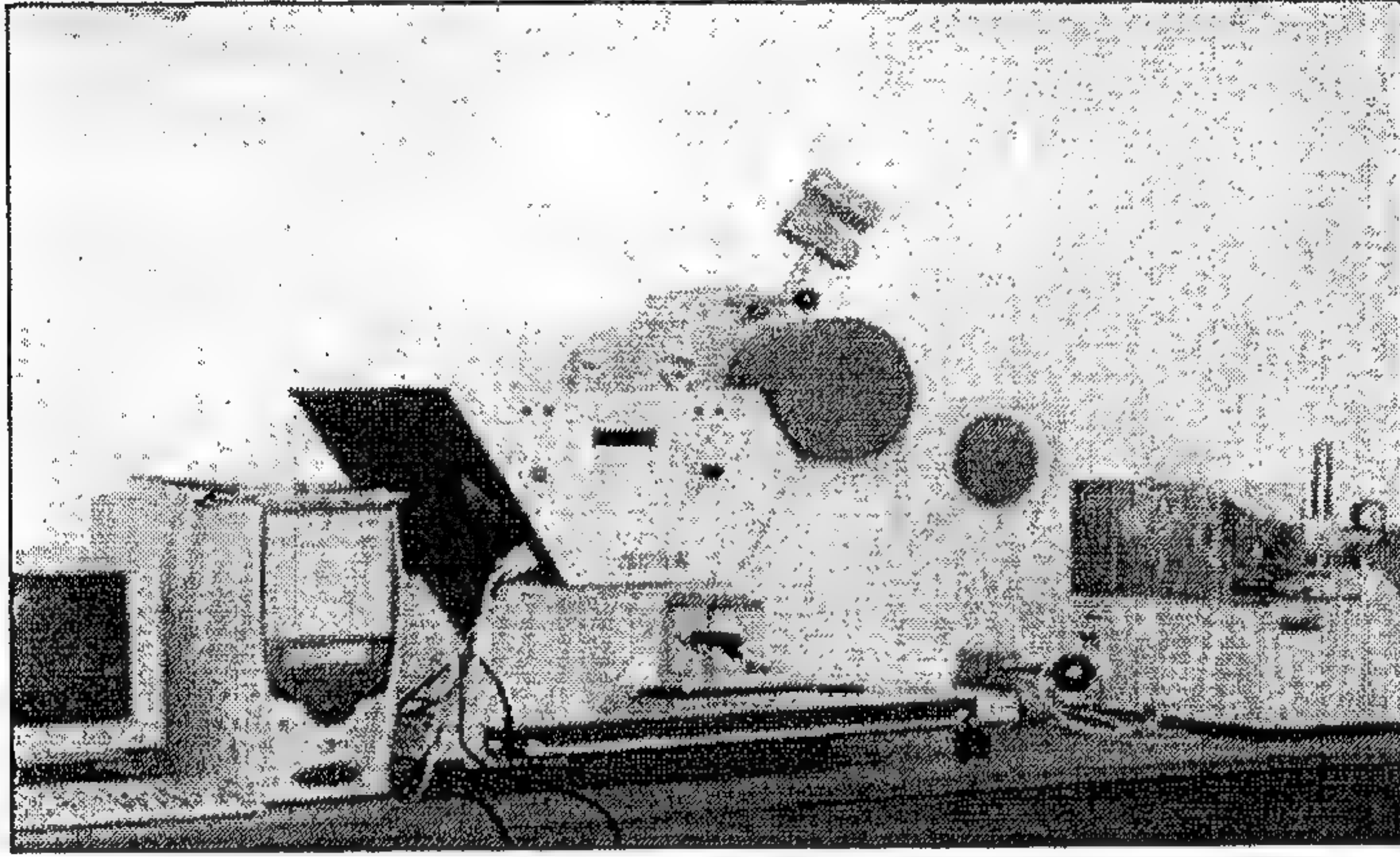
طرق قياس قوة التصادم:

يوجد العديد من الطرق المستخدمة في الاختبارات ولكن أهمها مايلي:

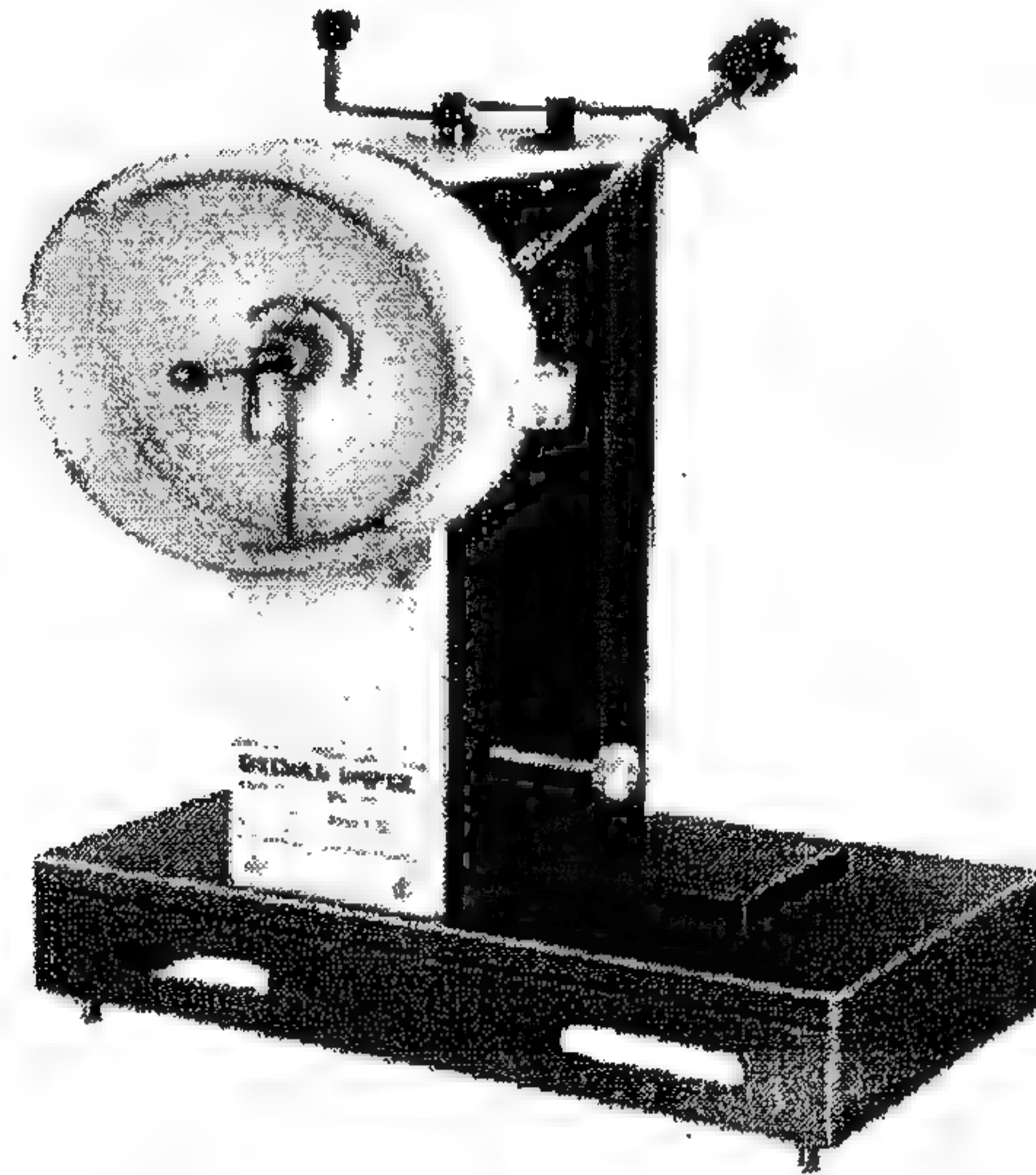
أ- اختبارات التصادم بطريقة ازود izod impact test

ب- اختبارات التصادم بطريقة شاربي charpy impact test

اختبارات الشد والأستطالة عند السرعات العالية.



شكل رقم (117) جهاز قياس المقاومة للصدمات بطريقة شاربي.

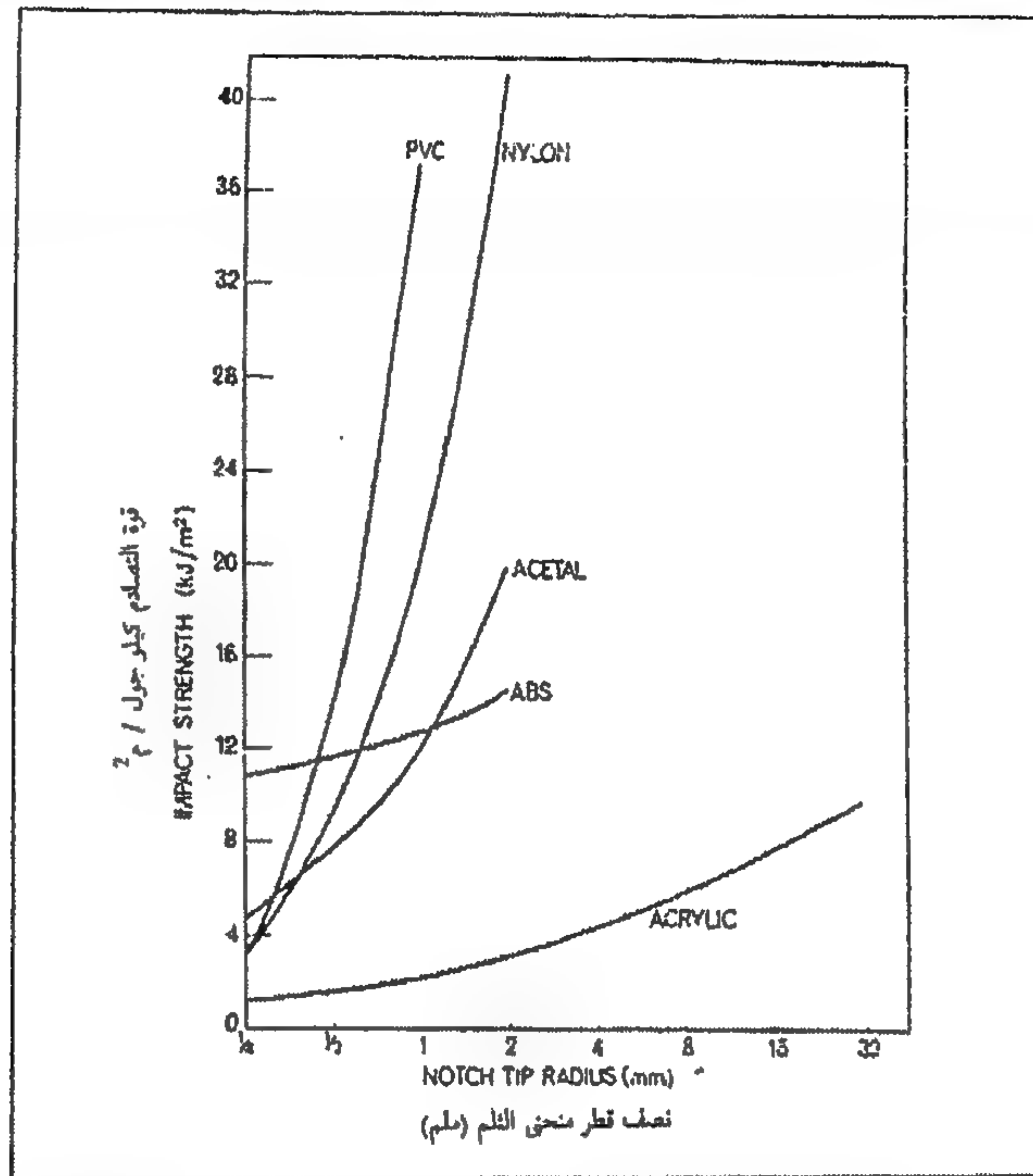


شكل رقم (118) جهاز قياس المقاومة للصدمات بطريقة ازود.

تتميز طريقة ازود بإستخدام عينات ذات ثلم notch على هيئة حرف V وتكون العينة مثبتة من طرف واحد، ويكون وضع الصدمة على الطرف الحر من العينة المطلوب اختبارها. أما فى اختبارات شاربي فإن العينة تكون مثبتة من كلا الطرفين ويكون موضع الصدمة على منتصف العينة أى خلف الثلم مباشرة. وفى هذه الاختبارات يجب الإشارة إلى عمق الثلم لتأثيرها الكبير على النتائج. أما فى طريقة الاختبار بواسطة الأجسام الساقطة فتتضمن إسقاط اجسام ذات أوزان محددة، وذات أشكال معينة كروية أو مخروطية أو قرصية على عينات من البلاستيك فى شكل صفائح أو أعمدة من ارتفاع محدد. ويختار الارتفاع أو وزن الأجسام الساقطة لكى تكون طاقتها كافية لكسر العينة أو لأحداث شق فيها. وتعد هذه الطريقة لقياس قوة التصادم أكثر واقعية من الناحية التطبيقية لأن المنتجات البوليمرية تكون معرضة لمثل هذه الأنواع من القوى. أما بالنسبة للنوع الرابع من الاختبارات أى قياس قوة التصادم بإستخدام اختبارات الشد والأستطالة عند سرعات عالية فتعتبر من أفضل الطرق بسبب إمكانية قياس قوة التصادم عند سرعات مختلفة للأجهاد. ويمكن بواسطة قياس منحنى الشد والأستطالة عند سرعات عالية حساب طاقة التصادم من المساحة المحصورة تحت منحنى الأجهاد، وفى هذه الطريقة تكون قوة التصادم دالة لكل من قوة الشد والأستطالة، وكلما زادت سرعة السحب تزداد قوة الشد وتقل الأستطالة وكذلك العكس. أما بالنسبة للبوليمرات المتصلدة حرارياً فإن قوة التصادم لها لا تتأثر بسرعة الاختبار. ويمكن استخدام منحنى الأجهاد بالنسبة لها عند السرعات العادية لأيجاد قوة التصادم لنفس البوليمر. أما بالنسبة للبوليمرات القابلة للأستطالة فإنها تتأثر بسرعة الاختبار.

العوامل المؤثرة على قوة التصادم:

أ- أبعاد الثلم: تعتبر أبعاد الثلم هامة جداً فى العينة لأن الهدف من إحداث هذا الثلم هو تركيز الأجهاد عند نقطة محددة، عند إجراء فحص قياس قوة التصادم. وكلما صغر نصف قطر منحنى الثلم كلما أزداد تركيز الأجهاد عليها وتقل قوة التصادم. ولهذا السبب يجب تحاشي التراكيب التى تؤدى إلى تركيز الأجهاد كالزوايا الحادة وغيرها.



شكل رقم (119) تأثير نصف قطر منحنى الثلم على قوة التصادم لبعض البوليمرات الهامة.

ويعمل وجود المواد المائلة وخاصة الألياف على زيادة قوة التصادم وخاصة للبوليمرات الهشة مثل راتنجات الفينوبلاست، وذلك لأن وجود هذه الألياف كمادة مائلة يؤدي إلى توزيع الأجهاد على حجم أكبر من البوليمر، وتقلل من احتمال تركيز الأجهاد، وكذلك تمنع نمو الشقوق الصغيرة cracks التي تحدث نتيجة للصدمة. أما وجود المواد المائلة غير الليفية فإنها تقلل من قوة التصادم، على سبيل المثال، استخدام كربونات الكالسيوم مع البولي ستيرين كمادة مائلة يقلل من المقاومة للصدمات، حيث أن دقائق المادة المائلة تؤدي إلى تركيز الأجهاد بدلاً من توزيعه. أما بالنسبة لدرجة الحرارة فإن تأثيرها على قوة التصادم قليل بالنسبة للراتنجات المستقرة بالحرارة، فقد وجد بأن المقاومة للصدمات ثابتة تقريباً عند درجات حرارة تتراوح ما بين 200-80 م° 5. أما بالنسبة للبلاستيك المتلين بالحرارة فتعتمد المقاومة للصدمات اعتماداً كلياً على درجة الحرارة،

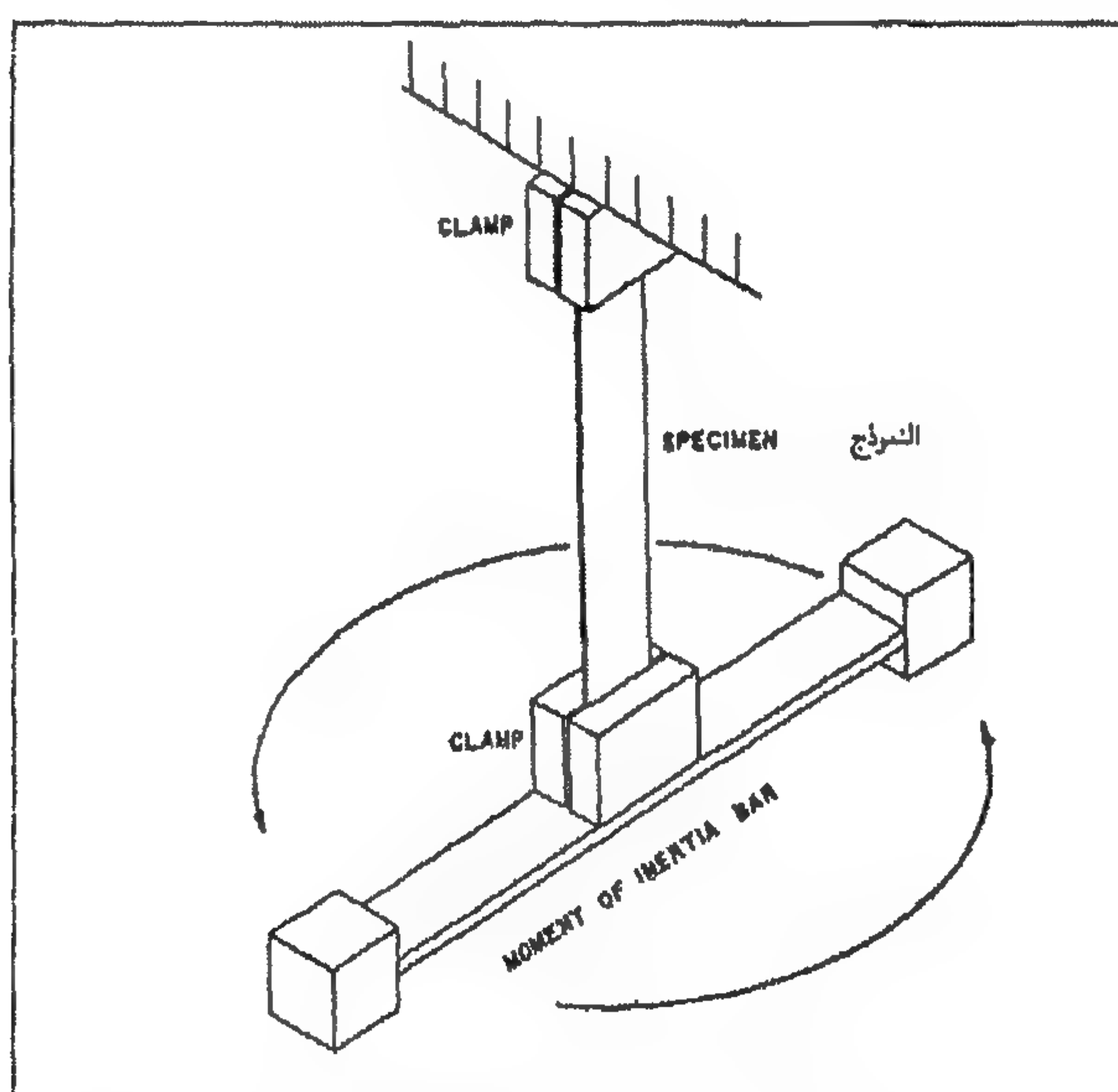
فتزداد المقاومة للصدمات للبوليمر بارتفاع درجة الحرارة. أما بالنسبة للبوليمرات المتبلورة فإن المقاومة للصدمات تكون عالية عندما تكون درجة الاستخدام أعلى من درجة الانتقال الزجاجي. وتستغل اختلاف المقاومة للصدمات بسبب تغير درجة الانتقال الزجاجي عملياً في زيادة مقاومة التصادم في البوليمرات، وذلك بخفض درجة انتقالها الزجاجي بإضافة بعض الملدنات plasticisers، أو بواسطة البلمرة المشتركة. ويمكن القول بشكل عام بأن أى عامل يخفض من درجة الانتقال الزجاجي يزيد من مقاومة البوليمر للصدمات مثل الملدنات والبلمرة المشتركة، بالإضافة إلى العوامل التركيبية المتعلقة بتركيب البوليمر، وإن أى عامل يزيد من درجة الانتقال الزجاجي يخفض من مقاومة البوليمر للصدمات مثل التشابك crosslinking واستخدام المواد المائلة غير الليفية. كما وجد أنه وبشكل عام تزداد المقاومة للصدمات مع زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر، وتبلغ هذه الزيادة ذروتها عند وزن جزيئي معين يكون التغير بعدة قليلاً نسبياً. وتعتمد المقاومة للصدمات في البوليمر اعتماداً كبيراً على توجيه السلاسل البوليمرية orientation كما أن لأتجاه التوجيه تأثيراً كبيراً على مقاومة الصدم، فتكون مقاومة الصدم أعلى عندما يكون اتجاه الجهد موازياً لمحور توجيه السلاسل، عما عليه الحال عندما يكون الجهد عمودياً على محور توجيه السلاسل. أما بالنسبة لدرجة التبلور فقد وجد بأنها وبشكل عام تقلل من مقاومة البوليمر للصدمات. وتعتمد قوة التصادم على حجم التراكيب البلورية فكلما ازدادت التراكيب البلورية كبراً كلما قلت قوة التصادم.

الخواص الميكانيكية الديناميكية؛

تعتبر اختبارات الخواص الميكانيكية الديناميكية مسئولة عن بيان استجابة تشوه المواد البوليمرية لبعض أنواع الجهد المتذبذب. ويمكن عن طريق هذه الاختبارات إيجاد كلاً من معامل المرونة elastic modulus والتضاؤل الميكانيكي mechanical damp في آن واحد. ويقصد بالتضاؤل الميكانيكي مقدار الطاقة المنتشرة على هيئة حرارة أثناء تشوه عينة الاختبار. أما معامل المرونة فيكون بهيئة معامل الأنسياب shear modulus أو معامل يونج Youngs modulus أو غير ذلك حسب طبيعة الأجهزة المستخدمة في الاختبارات.

إن المواد التي يطلق عليها مصطلح المواد المرنة بالمفهوم الفيزيائي هي تلك المواد التي ليس لها تضائل ميكانيكي، أي أنه عند تسليط إجهاد عليها فإن طاقة الإجهاد تخزن دون أي تبذير، وتعود هذه الطاقة المخزنة بشكل آخر عند زوال المؤثر. ويعد الخيط المطاطي من أمثلة المواد التي تقترب من هذا السلوك حيث يستعيد الخيط المطاطي أبعاده الأولية بعد زوال قوة السحب بفعل تحول الطاقة إلى طاقة حركية. وعلى النقيض من ذلك المواد التي تستنفذ جميع الطاقة المصروفة عليها وتحولها إلى حرارة، ومن أمثلة ذلك السوائل اللزجة لأن هذه السوائل تكون غير قادرة على تخزين الطاقة، وتسمى مثل هذه المواد بذات التضائل الميكانيكي العالي. أما بالنسبة للبوليمرات فهي تحتل مكانة متوسطة بين هذين النوعين، ولهذا السبب يطلق عليها المواد المرنة اللزجة التي لها بعض خواص المواد المرنة والسوائل اللزجة. وعند تسليط إجهاد على البوليمرات فإن جزءاً من الطاقة يخزن على هيئة طاقة كامنة، وجزء آخر من الطاقة يستنفذ على هيئة حرارة، فجزء الطاقة المستنفذة كحرارة يمثل التضائل الميكانيكي للبوليمر، أما الجزء المخزون من الطاقة فيمثل المرونة. وبعد استخدام المواد ذات التضائل الميكانيكي العالي أساساً للاستخدامات التي تتطلب التخلص من الترددات الغير مرغوبة والضوضاء في الكثير من الاستخدامات، بدءاً من الطائرات وحتى المباني. وكذلك فإن التضائل الميكانيكي العالي مرغوب فيه لأنه يرمز إلى قوة ومتانة البلاستيك، ويزيد من الاحتكاك بين إطارات السيارات وسطح الطريق المبلط. كما تحتاج أرضيات المستشفيات لتغطيتها باستخدام بوليمر له تضائل ميكانيكي عالي، وكذلك الحال بالنسبة لصالات المسارح والسينمات وغيرها والتي لها القابلية على خفت الأصوات وتقليل الأضواء أو على الأقل تقليل حدوثها أو تضعيفها. غير أن للتضائل الميكانيكي العالي تأثير سلبي على بعض خصائص البوليمرات منها ثبات الأبعاد المنخفض، فعادة لا تحتفظ الحاجة البوليمرية المصنوعة من مثل هذه المواد بشكلها وحجمها عند تأثرها بإجهاد لفترة طويلة نسبياً وكذلك الحال فإن إطارات السيارات ذات التضائل الميكانيكي العالي يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الأطار مما قد يؤدي إلى تفكك البوليمر وتلف الأطار. وتختلف اختبارات الخواص الميكانيكية الديناميكية عن باقي اختبارات الخواص الميكانيكية الأخرى كونها تعبر وتصف خواص البوليمر عند مدى كبير من

درجات الحرارة ومدى التردد وفى وقت قصير نسبياً. ومن تغير هذه الخواص يمكن أستنتاج مدى صلاحية البوليمر لأستخدامات معينة وكيفية تغير خواصه تحت ظروف الأستخدام. ويمكن بواسطة الخواص الميكانيكية الديناميكية معرفة الكثير من المعلومات التى تخص تركيب البوليمر مثل درجة الأنتقال الزجاجى للبوليمر، درجة التبلور، درجة الأنصهار البلورية، درجة التشابك، تجانس البوليمرات، والحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية. والتركيب الجزيئى لسلاسل البوليمر، وبنية البوليمرات، وتستخدم فى تحليل تركيب الكوبوليمرات والمخاليط البوليمرية، والوزن الجزيئى للبوليمر، وأنتشار الوزن الجزيئى. وبدلالة التضاؤل الميكانيكى يمكن معرفة الكثير من الخواص الميكانيكية الأخرى للبوليمرات مثل زمن التمزق، قوة ومتانة البوليمر ومقاومة التصادم للبوليمر، ومعامل احتكاك البوليمر. وتستخدم الخواص الميكانيكية الديناميكية كوسيلة لتحديد نسبة المواد المألثة أو الملدنات، كما تستخدم كذلك لتتبع بعض التفاعلات التى ترافق تقنية البوليمرات مثل تفاعلات التقسية والتشابك والتفكك وغيرها.



شكل رقم (120) شكل تخطيطى يوضح مكونات البندول
الألتوائى المستخدم فى دراسة الخواص الديناميكية للبوليمرات.

العوامل المؤثرة على الخواص الميكانيكية الديناميكية:

تتأثر الخواص الديناميكية بالعديد من العوامل المتعلقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر وبنية ولهذا السبب يمكن الاستفادة من ذلك في قياس هذه المتغيرات .

أ- درجة الحرارة: تتغير الخواص الديناميكية (معامل المرونة والتضاؤل الميكانيكي للبوليمر) مع درجة الحرارة، حيث نلاحظ أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى انخفاض معامل المرونة، ويبلغ هذا التغير في هذه الخواص ذروته عند درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات غير المتبلورة، كما يقل معامل المرونة عند هذه الدرجة آلاف المرات وترافقها زيادة كبيرة في التضاؤل الميكانيكي، وفي الكثير من الحالات يتخذ من هذا التغير وسيلة لقياس درجة الانتقال الزجاجي .

ب- درجة التشابك: للتشابك crosslinking تأثير كبير على الخواص الميكانيكية الديناميكية وخاصة عندما تكون درجة الحرارة أعلى من درجة الانتقال الزجاجي، حيث يقل التضاؤل الميكانيكي مع زيادة درجة التشابك. ويتغير معامل المرونة بشكل يعتمد على درجة التشابك في البوليمر. وعلى هذا الأساس يمكن إتخاذ دراسة التغير في الخواص الديناميكية وسيلة لمتابعة سير بعض التفاعلات الكيميائية اثناء تصنيع البوليمرات مثل التقسية curing والتشابك crosslinking وغيرها .

ج- درجة البلورة: يزداد معامل المرونة بزيادة درجة التبلور crystallinity وكذلك الحال بالنسبة للتضاؤل الميكانيكي. ويوضح الشكل التالي تأثير درجة البلورة على الخواص الديناميكية للبوليمر. ويلاحظ أن حزمة دالة التضاؤل الميكانيكي عند درجة الانتقال الزجاجي تزداد حدة كلما ازدادت درجة التبلور، وتعتمد الخواص الديناميكية على بنية التراكيب البلورية أيضاً .

د- البلمرة المشتركة والملدنات: تعمل كل من البلمرة المشتركة والملدنات على خفض درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر، ويستفاد من الخاصية تكنولوجياً في زيادة مرونة البوليمر من ناحية وسهولة تصنيعة من ناحية أخرى. كما يعملان على خفض



معامل المرونة كلما ازدادت نسبة البلمرة المشتركة أو الملدنات ، وتغير موقع حزمة فقدان التضاؤل عند درجة الانتقال الزجاجي إلى درجة حرارة أقل .

هـ- التوجيه الجزيئي: للتوجيه الجزيئي Molecular Orientation للسلاسل البوليمرية تأثير على الخواص الديناميكية للبوليمر وخاصة محور التوجيه .

و- القوى الجزيئية: للقوى بين جزيئات البوليمر intermolecular forces تأثير كبير على صلادة وقوة البوليمر حيث لوحظ أن معامل المرونة elastic modulus يزداد بزيادة كثافة طاقة التماسك cohesive energy density .



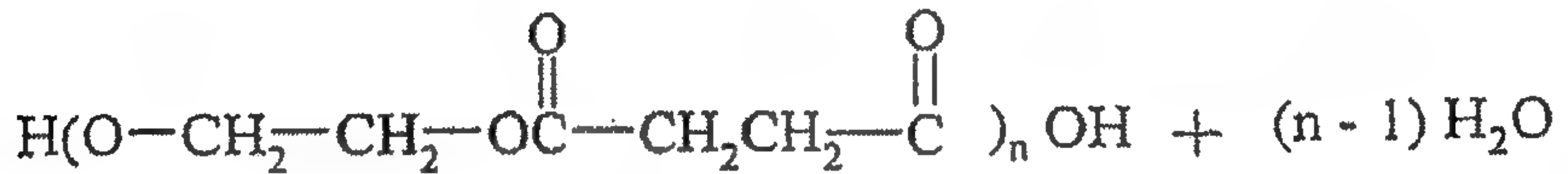
الفصل الثامن عشر

البوليمرات الصناعية

وجد بأن جلايول الأثيلين يتكثف مع حامض التير فيثاليك، أو مع تير فيثالات الداي ميثيل مكوناً بوليمر صالح لتكوين ألياف قوية ذات مواصفات ممتازة. وقد بدأ إنتاجها صناعياً منذ بداية الأربعينات من القرن الماضي، وأخذت تظهر الألياف الصناعية المصنوعة منها في الأسواق تحت أسماء تجارية مختلفة مثل البولى أستر والتيرلين والداكرون والمئات من الأسماء التجارية الأخرى. وتعتبر البولى أسترات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة، وهى تستعمل فى صناعة الأقمشة بالدرجة الأولى، كما تستخدم فى صناعة المواد البلاستيكية المختلفة، وفى صناعة الأفلام وتحضير أنواع من الطلاء الواقى.

أولاً: البولى أسترات الخيطية الأليفاتية

تحضر البولى أسترات الخيطية عادة من مونوميرين أو أكثر، ويحتوى كل مونومير على مجموعتين فعاليتين مثل بولى سكسينات الأيثيلين الذى يحضر من تفاعل جلايكول الأيثيلين وحامض السكسينيك:



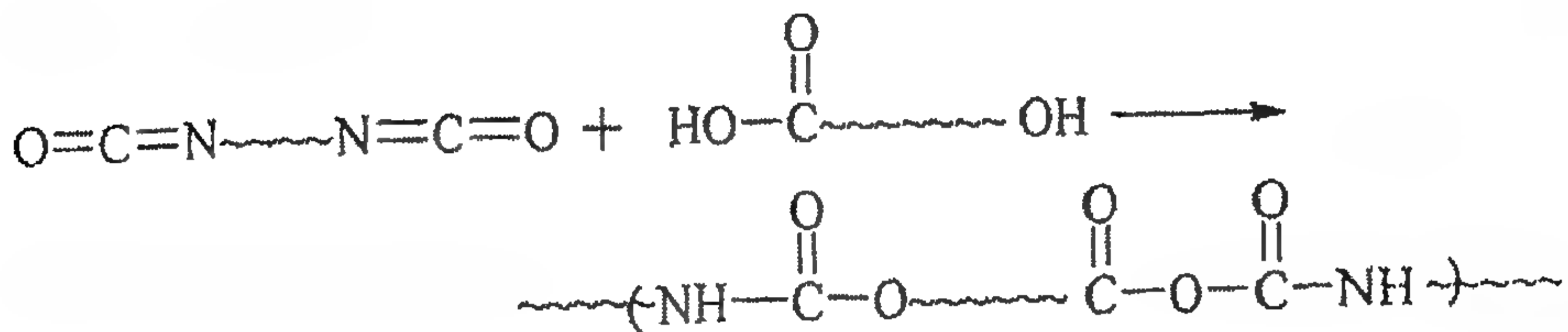
وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الأروماتية فيسمى بالبولى أستر الأليفاتى. وتمتاز البولى أسترات الأليفاتية بمرونتها وليونتها، أى أن لها خصائص مطاطية ولذلك فهى تعتبر غير صالحة لصناعة خيوط النسيج، كما لا تصلح أيضاً للاستخدامات البلاستيكية لليونتها، ولكن لهذه البولى أسترات استعمالات صناعية عديدة كما هو موضح فى السطور التالية:

1 - **الملدنات:** الملدنات plasticizers عبارة عن مواد تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها، أى لرفع قابلية مطاوعتها للضغط، وكذلك لخفض درجة أنصهارها ودرجة أنتقالها الزجاجية. وتعد البولى استرات الأليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها، ولما تضيفه للبولىمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

2 - **المواد اللاصقة:** تستعمل بعض البولىمرات كمواد لاصقة، وكذلك كطلاءات واقية للجدران والمعدات الخاصة.

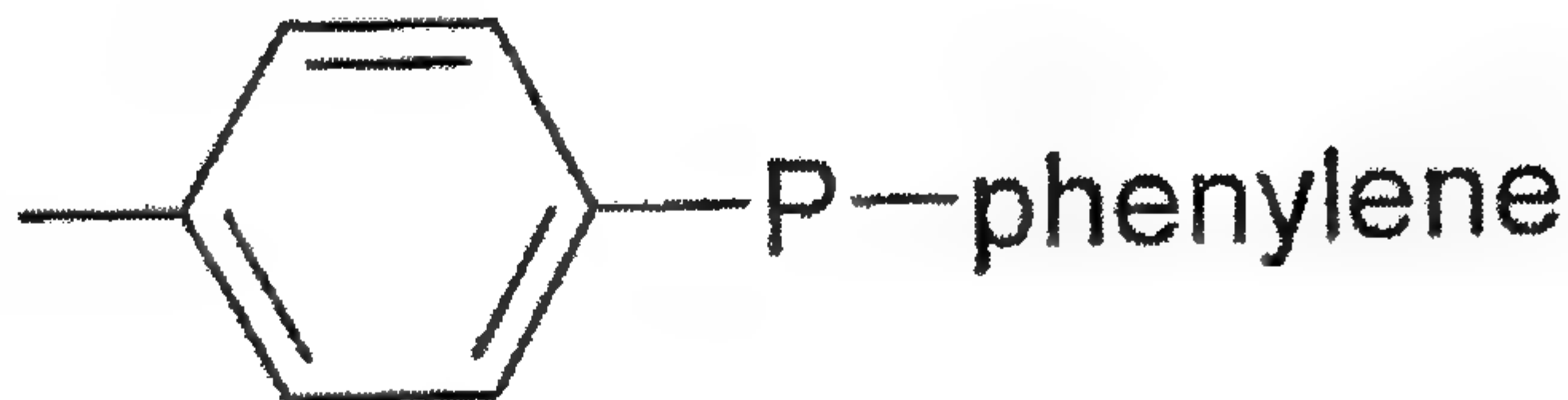
3 - **تحويل البولى استرات الأليفاتية:** هذه المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً يمكن تحويلها إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها، وذلك بتفاعلها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية بين السلاسل البولىمرية كـ بعض الأحماض اللامائية مثل حامض المالك اللامائى أو حامض الفيوماريك. ولقد وجد أنه عند تسخين البولى استرات الأليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة المحضرة من حامض السباسيك sebacic acid وجلايكول الأيثيلين أو جلايكول البروبيلين مع المواد السابقة ينتج بولىمر لة صفات مطاطية ويسمى تجارياً بمطاط بارابلكس.

4 - **مواد أولية تحضر منها بولىمرات أخرى:** نظراً لأن السلاسل البولىمرية تنتهى بمجموعات هيدروكسيلية وكربوكسيلية قابلة للتفاعل، لذلك فإن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجموعات فعالة أخرى وتكوين بولىمرات جديدة لها خصائص مفيدة، مثل البولى يوريثان الذى يمكن تحضيره من تفاعل البولى استرات الأليفاتية ذات الوزن الجزيئى البسيط مع ثنائى أيزوسيانات أو مع ثلاثى أيزوسيانات كما هو موضح كالتالى:



ثانياً: البولي أسترات الخيطية الأروماتية:

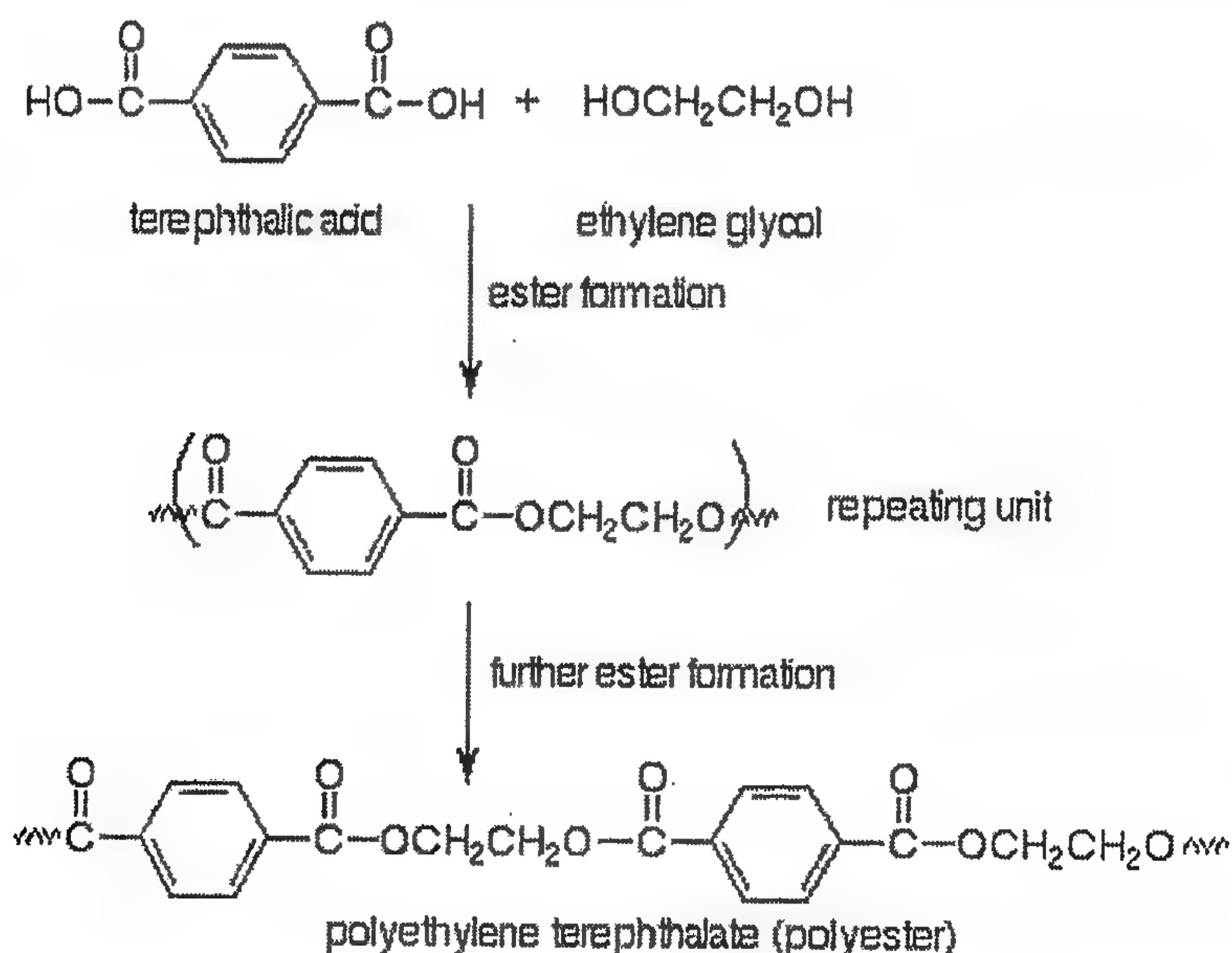
تمتاز البولي أسترات الأروماتية بإحتوائها على تراكييب أروماتية مثل البارافينيلين:



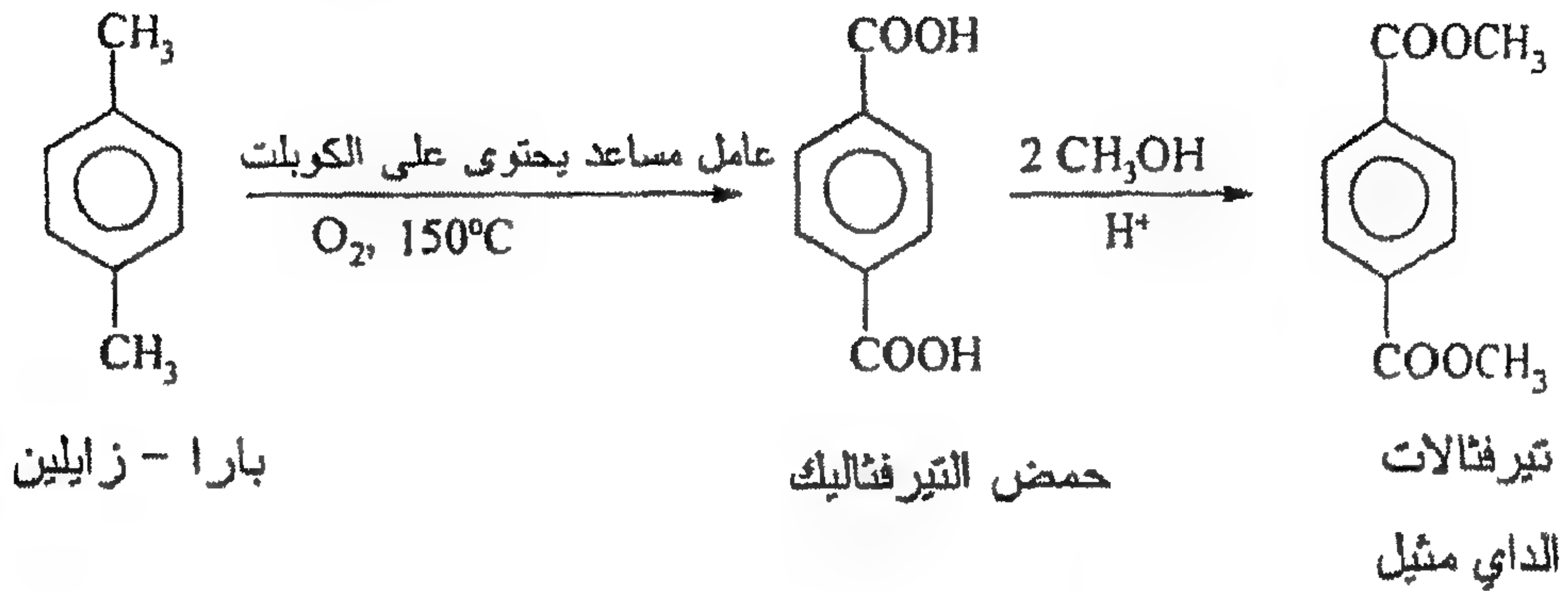
على سبيل المثال في السلاسل البوليمرية. ومن مزايا هذه البوليمرات ارتفاع درجة أنصهارها ودرجة أنتقالها الزجاجية، وقدرتها على تكوين الألياف الصناعية وخصوصاً إذا كانت قادرة على التبلور، أما إذا كانت لا تستطيع التبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية ولكن يمكن إستخدامها في الصناعات البلاستيكية.

ثالثاً: بولي تيرفيثالات الأيثيلين:

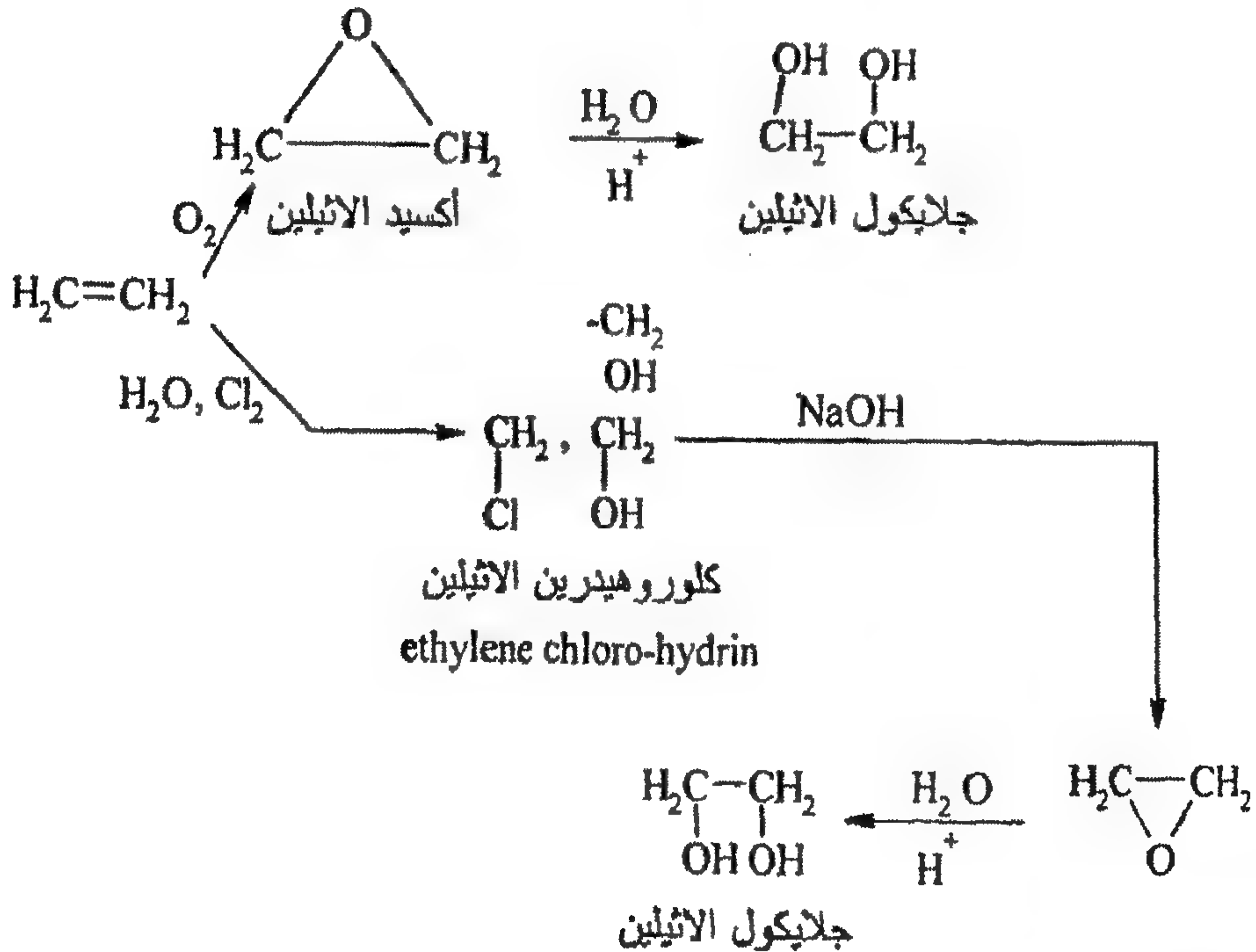
يحضر بولى تيرفيثالات الأيثيلين صناعياً من تيرفيثالات داي ميثيل dimethylterphthalate وجلايكول الأيثيلين ، وتستخدم تيرفيثالات ثنائى ميثيل بدلاً من حامض التيرفيثاليك فى تحضير هذا البوليمر ، ويعود السبب فى ذلك إلى صعوبة تنقية مركب حامض التيرفيثاليك لعدم ذوبانه فى معظم المذيبات المعروفة .



تحضير تيرفيثالات داي ميثيل: يمكن تحضير تيرفيثالات داي ميثيل من أكسدة بارا-زيلين P-xylene إلى حامض التيرفيثاليك ثم استرة الحامض إلى تيرفيثالات داي ميثيل كما هو موضح بالمعادلة التالية:

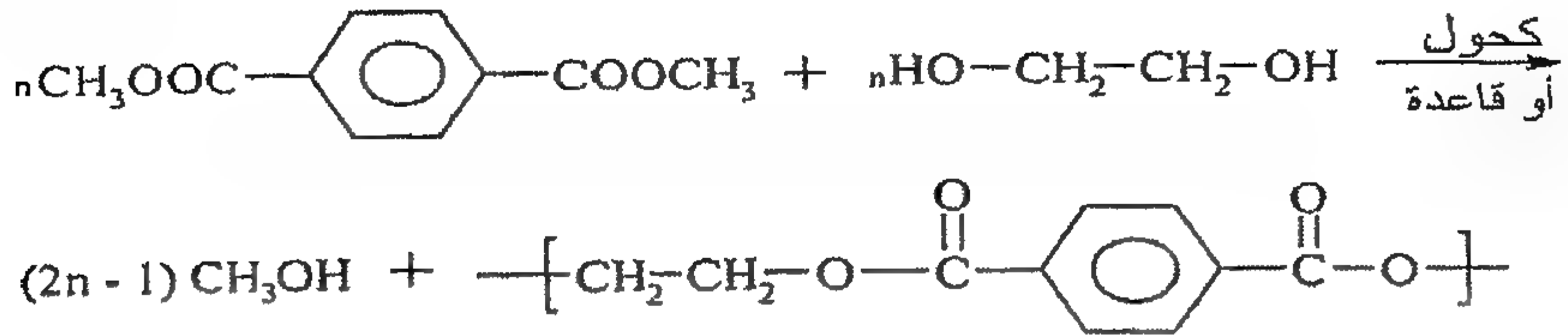


طريقة تحضير جلايكول الأيثيلين: مصدر جلايكول الأيثيلين هو الأيثيلين الذى يحول إلى الجلايكول بإحدى الطرق التالية:





وتتم عملية البلمرة وفق المعادلات التالية:

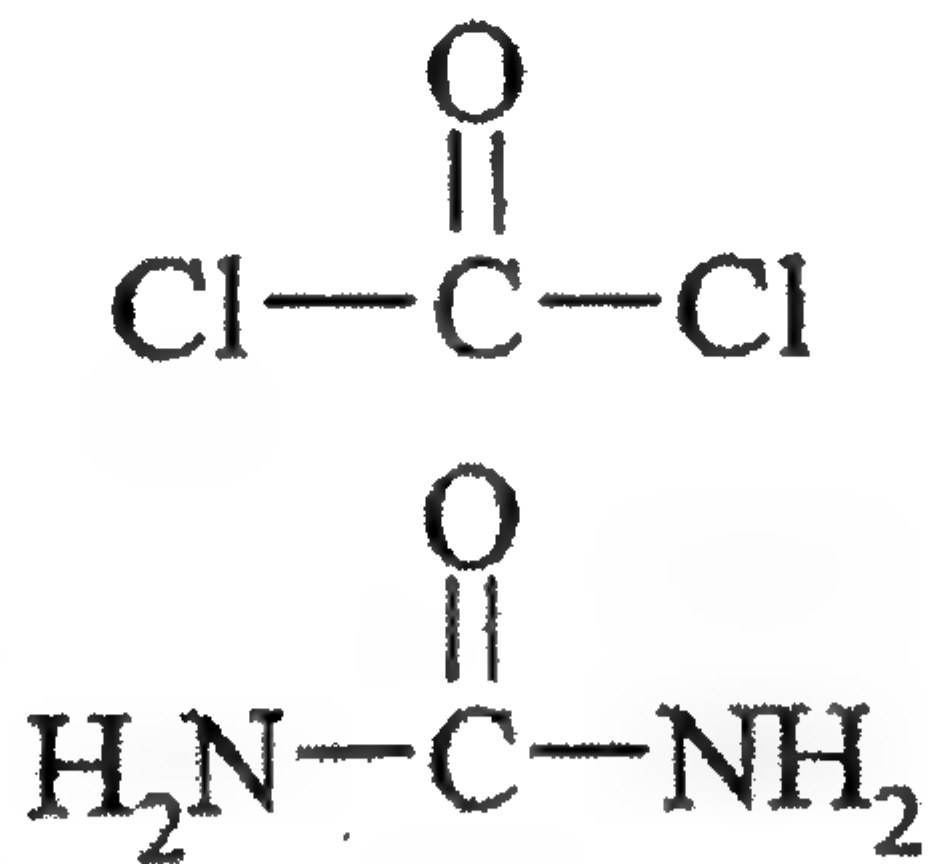


بولي (تيرفتالات الاثيلين)

Poly(ethylene terphthalate)

رابعاً البولي كربونات:

يتميز بوليمر البولي كربونات بالشفافية، بالإضافة إلى المقاومة العالية للصدمات بسبب التركيب الأروماتي لمحور الجزيء، ولذلك تستخدم البولي كربونات في كشافات السيارات، ولوحات الأجهزة، والعديد من الاستخدامات البصرية، والأجزاء الكهربائية، وزجاجات تعبئة السوائل الغذائية الممكن إعادة استخدامها. والبولي كربونات عبارة عن بولي استرات مشتقة من حامض الكربونيك والفينولات الثنائية biphenols. ونظراً لأن حامض الكربونيك مادة غير مستقرة لذا يتم التفاعل بمشتقاته الثابتة مثل الفوسجين:

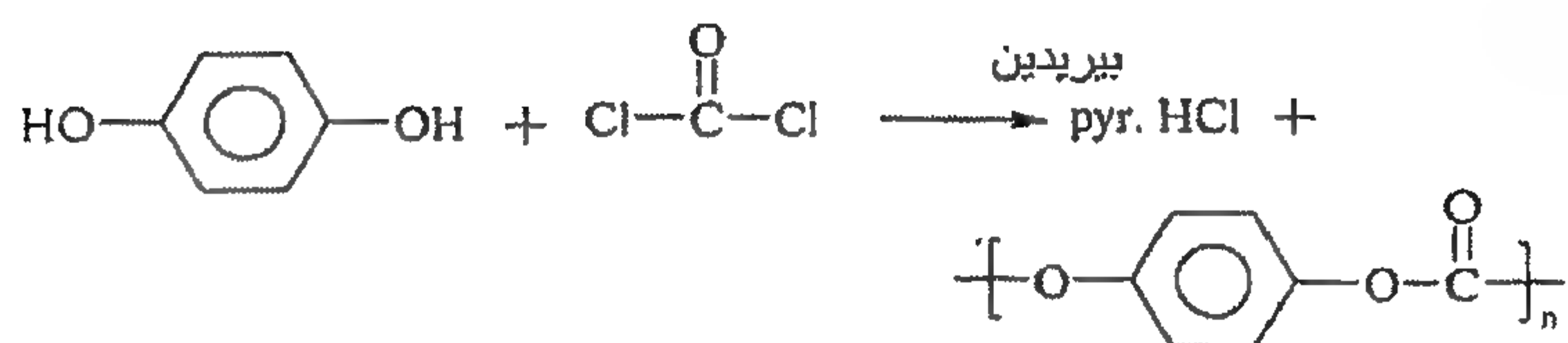


أواليوريا



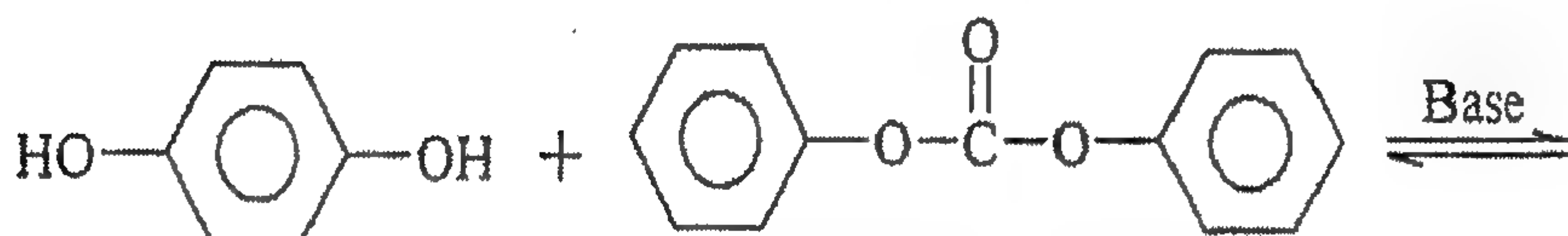
أو داي ألكيل كربونات

ومن أشهر البولي كربونات الشائعة تلك المشتقات من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين، حيث أستخدم تفاعل شاتون- بومان على الهيدروكينون، أو الريزورسينول مع الفوسجين في البيريدين.

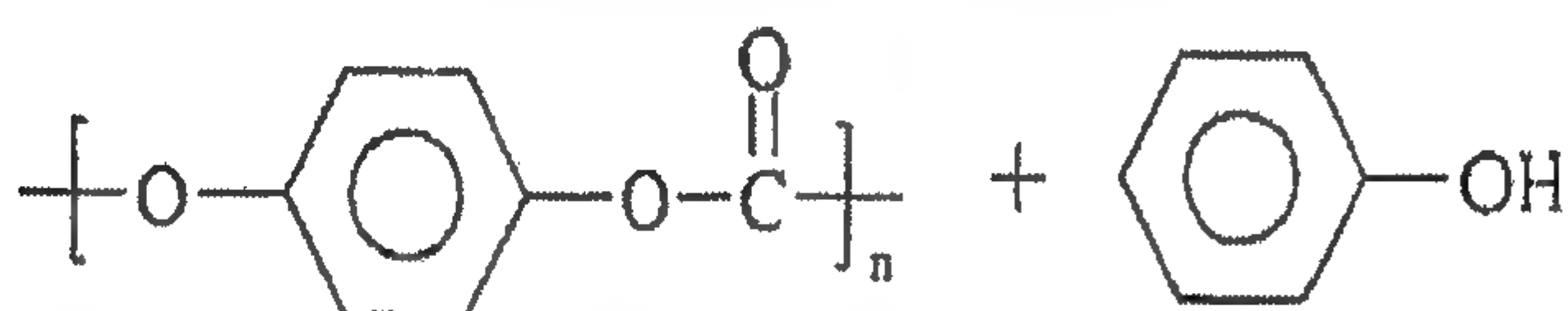


بولي (كربونات الـ 1 و 4 فنيلين)

ويحضر البولي أستر نفسة بعملية تبادل الأستر كما يلي:



كربونات الـ 1 و 4 فنيلين



بولي (كربونات الـ 1 و 4-فنيلين)

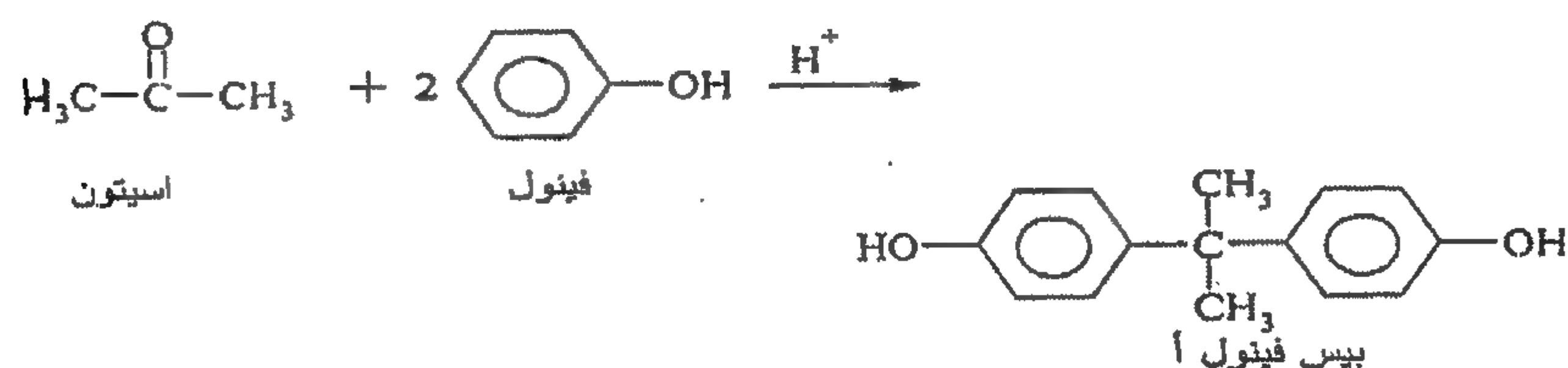
جدول رقم (38) أهم أنواع البولي كربونات.

Tm	Tg	التركيب الكيميائي للبوليمر
260 - 240	150	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$
260 - 250	180	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$

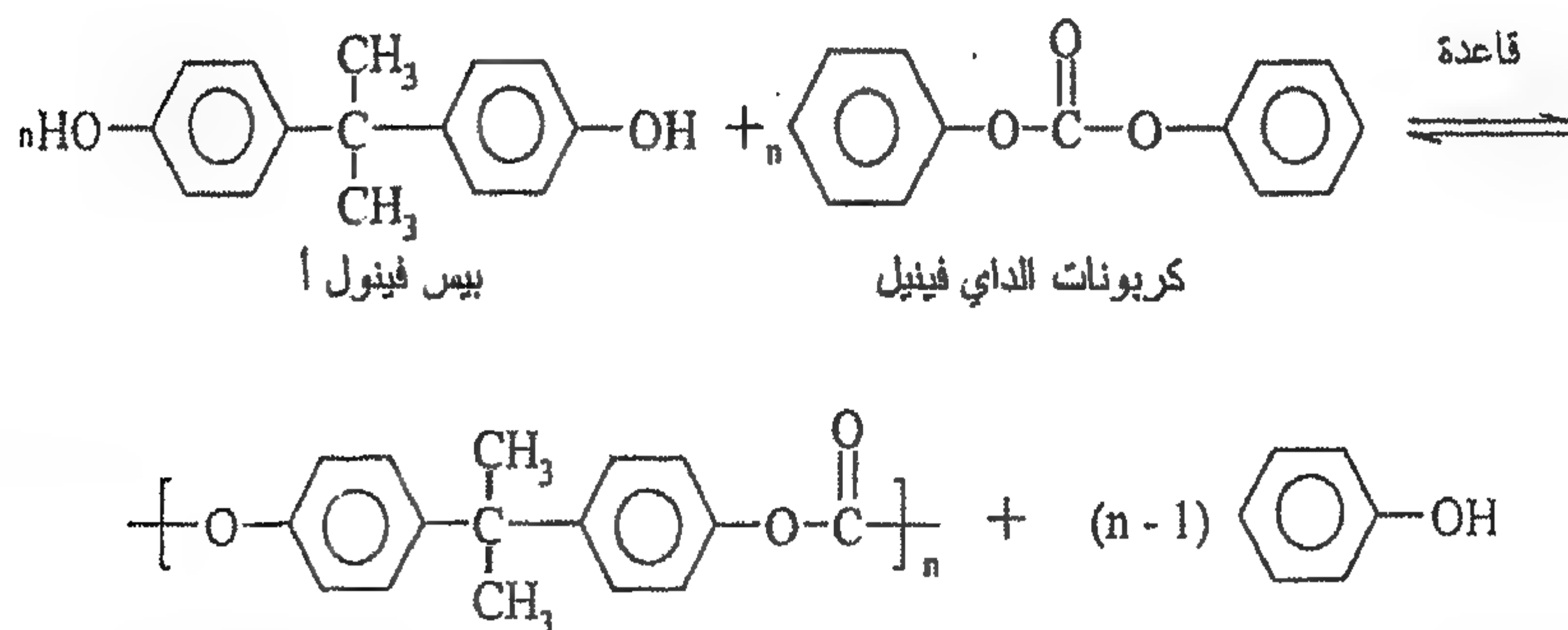


225 - 223	147	
215 - 200	120	
220 - 200	112	

ويوجد العديد من البولي كربونات المحضرة إلا أن أهمها في الوقت الحاضر هو بولي كربونات البيس فينول A polycarbonate bisphenol A وهو الاسم التجاري للمركب 2 و 2 - بيس هيدروكسي فينيل بروبان والذي يحضر تجارياً كما يلي:

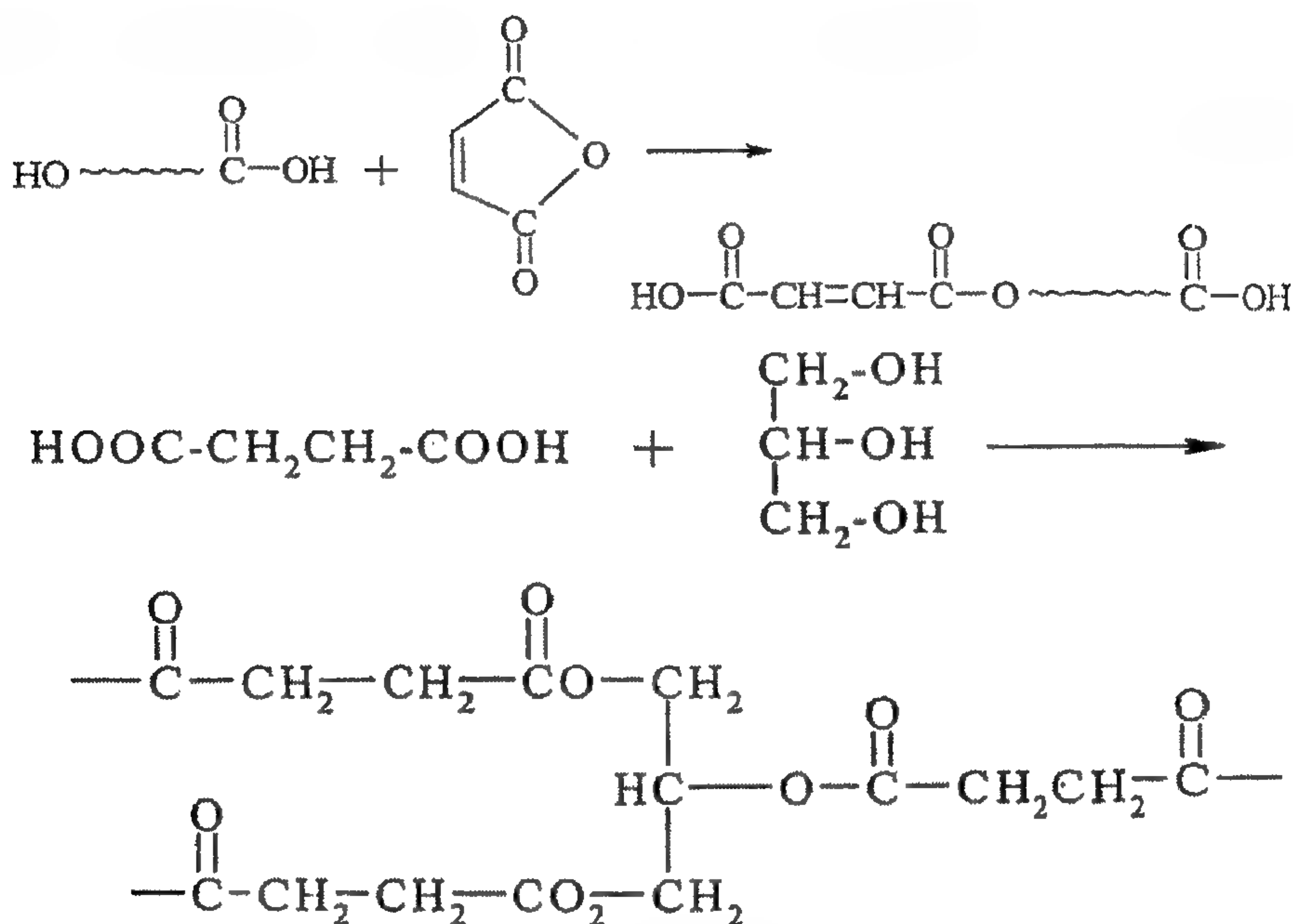


وأهم طريقة شائعة لتحضير البولي كربونات من البيس فينول A هي طريقة تبادل الاسترات كما يلي:



خامساً البولى استرات المتفرعة والمتشابكة:

تتكون البولى استرات المتفرعة والمتشابكة عند استخدام مونوميرات تحتوى على أكثر من مجموعتين فعاليتين، فيتكون فى البداية بوليمر متفرع ثم يتحول تدريجياً إلى بوليمر متشابك. ومن الأمثلة على ذلك البوليمرات الناتجة من تفاعل حامض السكسينيك مع الجليسرين كما يلى:



ويمكن تحويل البولى استرات الخيطية ذات الأوزان الجزيئية البسيطة إلى بولى استرات متفرعة أو متشابكة، ذات خصائص مرغوبة كدرجة أنصهارها ودرجة أنتقالها الزجاجى العاليتين. ولقد وجد أنه عند تسخين البولى استرات الخيطية مع حامض المالىيك اللامائى تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزيئى عالى، وتحتوى على رابطة رابطة مزدوجة فى السلسلة البوليمرية، ومن هذه الرابطة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك بإستخدام مادة شابكة مناسبة مثل الأستيرين. وتسخين البولى استر الخيطى غير المشبع والأستيرين تتكون الارتباطات التشابكية كما يلى:



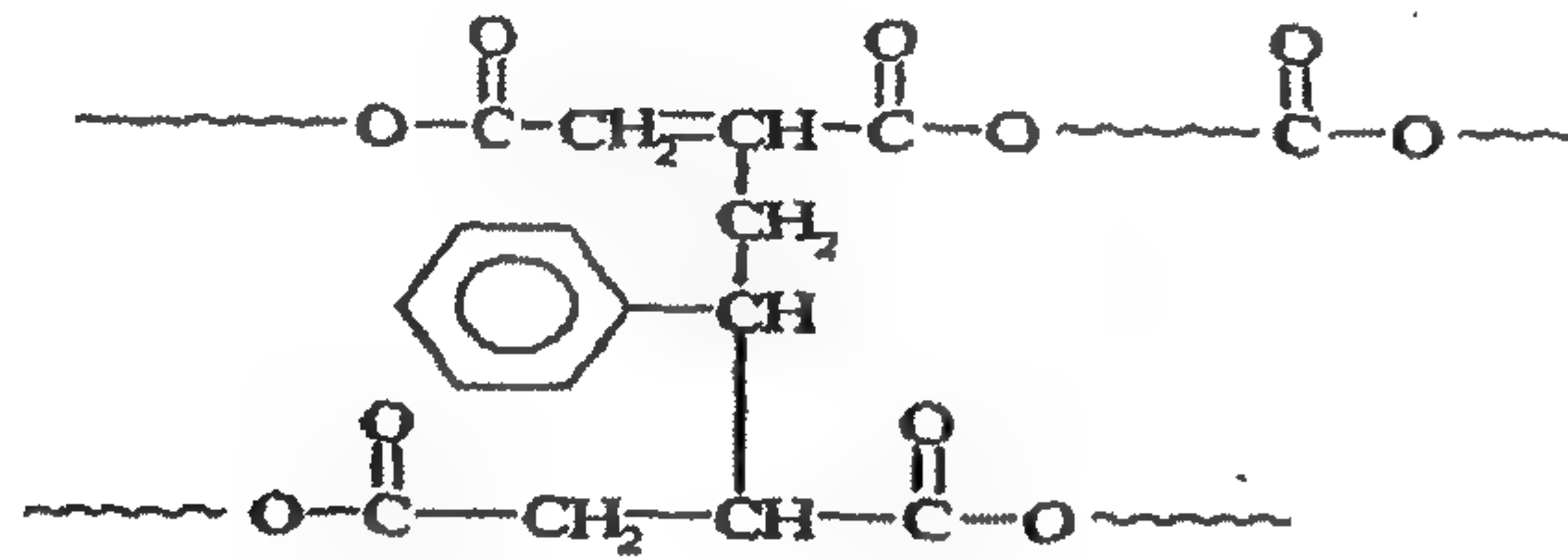
وتتكتف مجموعات الكربوكسيل مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة في سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية في الوزن الجزيئي كما يلي:

وتضاف كمية محددة من الأستيرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية:

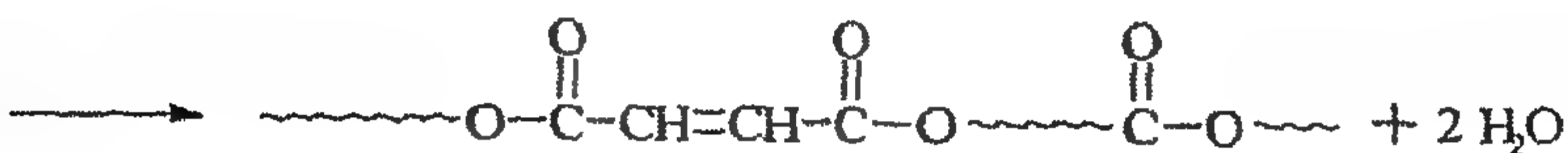
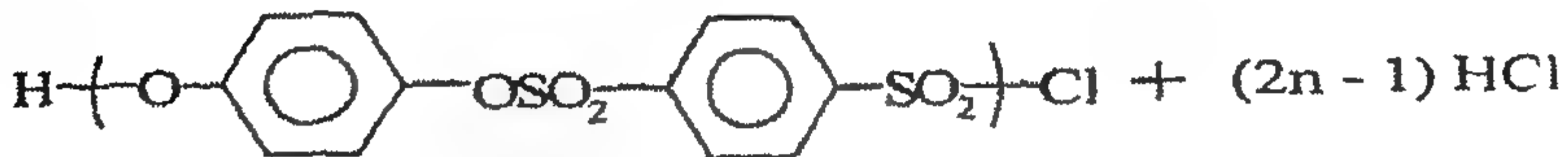
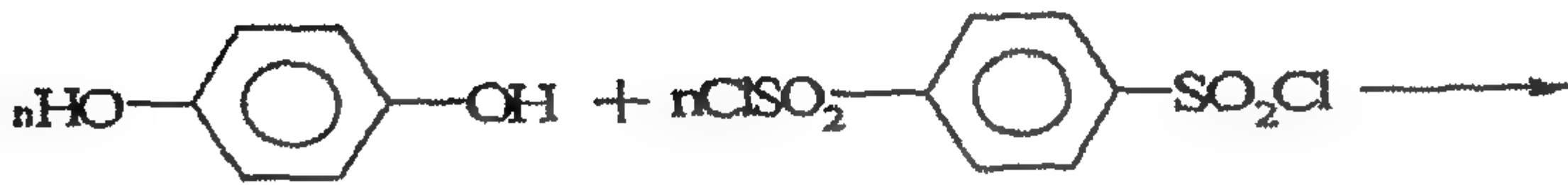
ويمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائية جديدة تجعلها صالحة للاستخدام كمادة بلاستيكية ومواد طلائية. وتسمى البولي استرات المتشابكة بهذه الصورة راتنجات الألكيد.

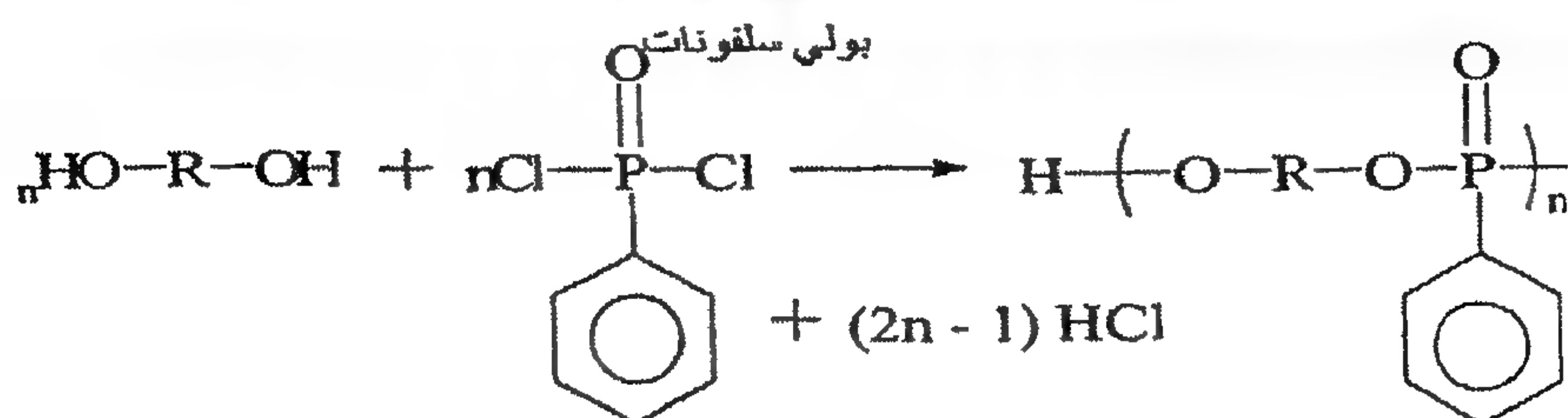
سادساً: البولي استرات المشتقة من أحماض غير كربوكسيلية:

توجد أنواع من البولي استرات التي تحضر من تفاعل أحماض غير كربوكسيلية مع الجلايكولات مثل البولي سلفونات والبولي فوسفات كما يلي:



بوليمر متشابك



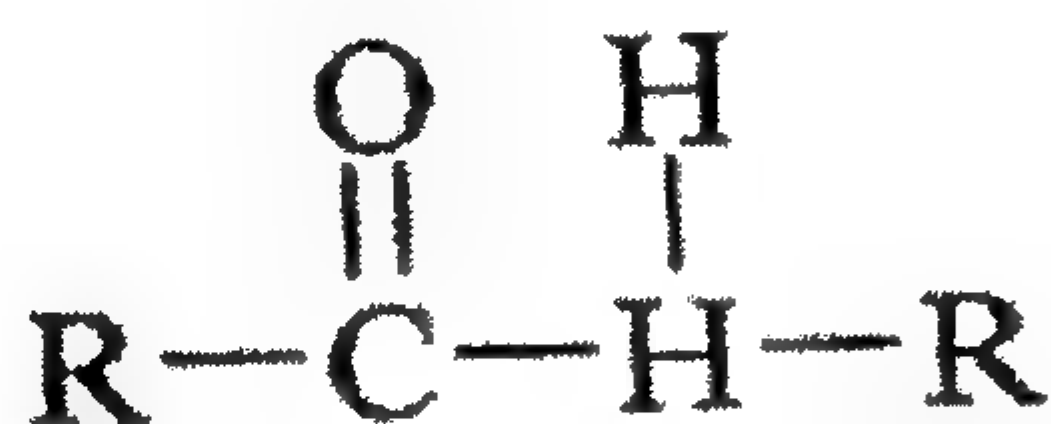


داى كلوريد حامض الفوسفونيك

بولى فوسفونات

سابعاً البولى أميدات:

تعرف البولى أميدات تجارياً بإسم النايلون . ولقد أصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحرير فى صناعة الألياف الصناعية . ويلاحظ أن الصوف والحرير والشعر والوبر عبارة عن بوليمرات طبيعية بروتينية تكونت فى الخلايا الحيوانية بعمليات حيوية للأحماض الأمينية . وتشترك جميع هذه النواتج الطبيعية مع النايلون بكونها تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة مع بعضها ارتباطات أميدية amide linkages



كما يلى:

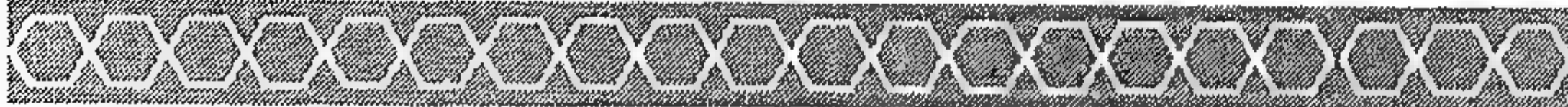


وتدخل خيوط النايلون فى صناعات متنوعة مثل صناعة الأنسجة والحبال وصناعة الأطارات المطاطية والأفلام والأنابيب وغيرها من المنتجات الأخرى . وتبدأ درجات إنصهار هذه البوليمرات عند 308 م⁵ للنايلون - 64 ثم تنخفض فى النايلون - 65 الذى يلية إلى 223 م⁵ وتنخفض درجات الانصهار كلما زاد عدد ذرات الكربون بين الارتباطات الأميدية . ويلاحظ أن البولى أميدات التى يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن النايلون 66 لاتصلح لصناعة الألياف الصناعية لإنخفاض درجة انصهارها .



جدول رقم (39) بعض أنواع البولي أميدات ودرجات أنصهارها التقريبية. د

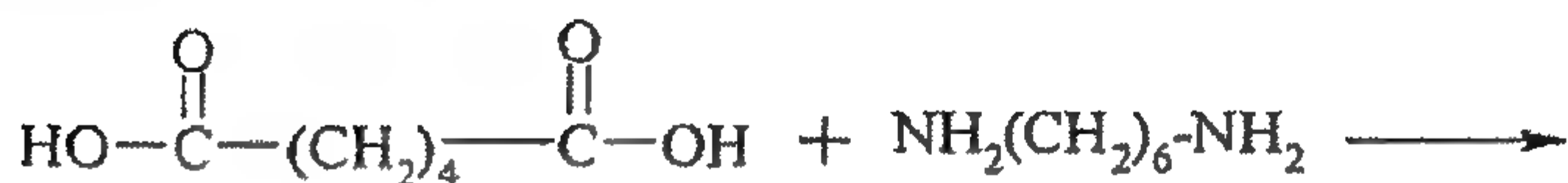
درجة الأنصهار ⁵	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	الاسم التجاري
330 - 320	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 3
265	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 4
270 - 250	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 5
215	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 6
233	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 7
200 - 195	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_7\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 8
200	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_8\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 9
188	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_9\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 10



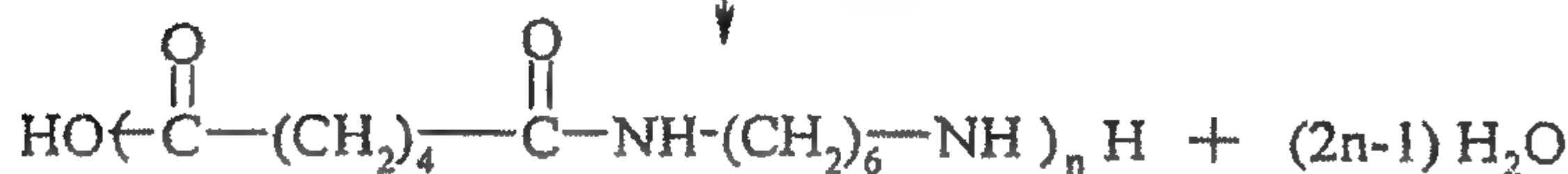
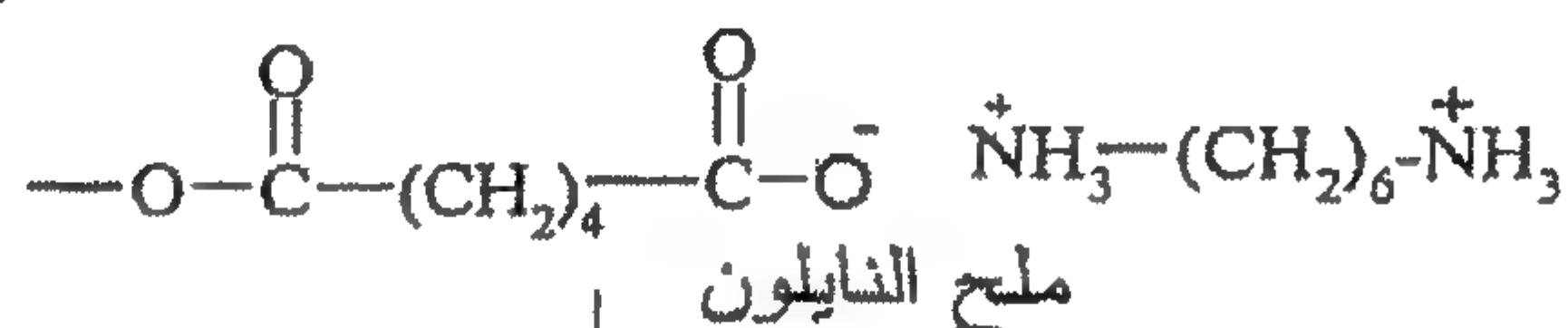
درجة الانصهار م ⁵	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	الاسم التجاري
190 - 185	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—C(=O)—}$	نايلون 11
180	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_{11}\text{—C(=O)—}$	نايلون 12
308	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	نايلون 64
223	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	نايلون 65
265	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{—C(=O)—}$	نايلون 66
236	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	نايلون 104
186	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	نايلون 105
228	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_8\text{—C(=O)—}$	نايلون 106



كما يلاحظ أن درجات انصهار البولى اميدات الأروماتية عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولى أسترات. ويعد النايلون - 66 من أجود أنواع البولى أميدات لإنتاج الألياف الصناعية ثم يليه البولى أوميجا - كابروأميد، وهما يحضران كالتالى:

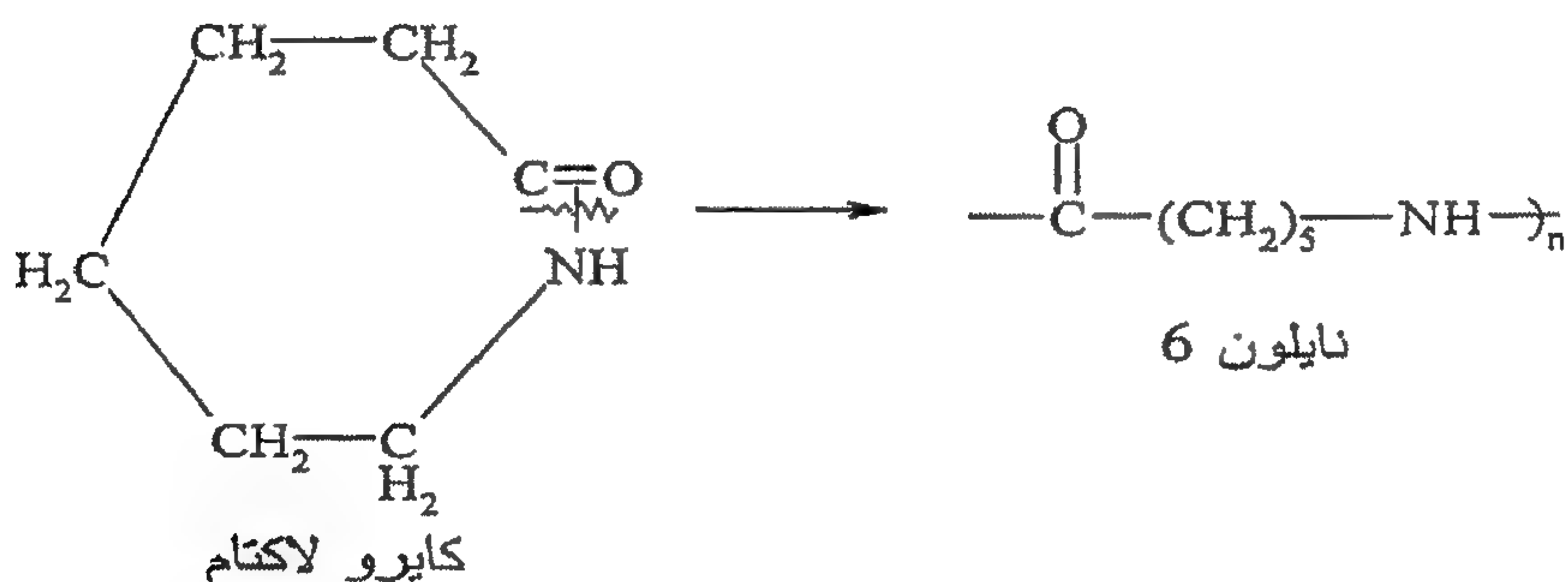


Adipic acid
حمض الأديبيك



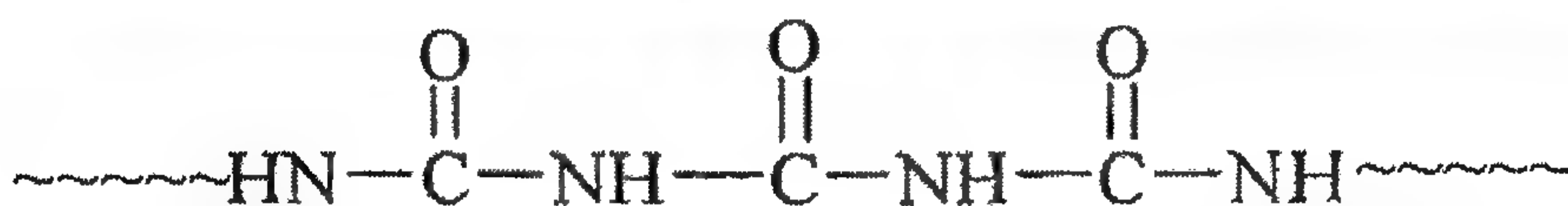
نايلون 66

ويحضر النايلون- 6 على النطاق التجارى من الكابرولاكتام الذى يمكن بلمرته أيونياً أو كاتيونياً كما يلى:



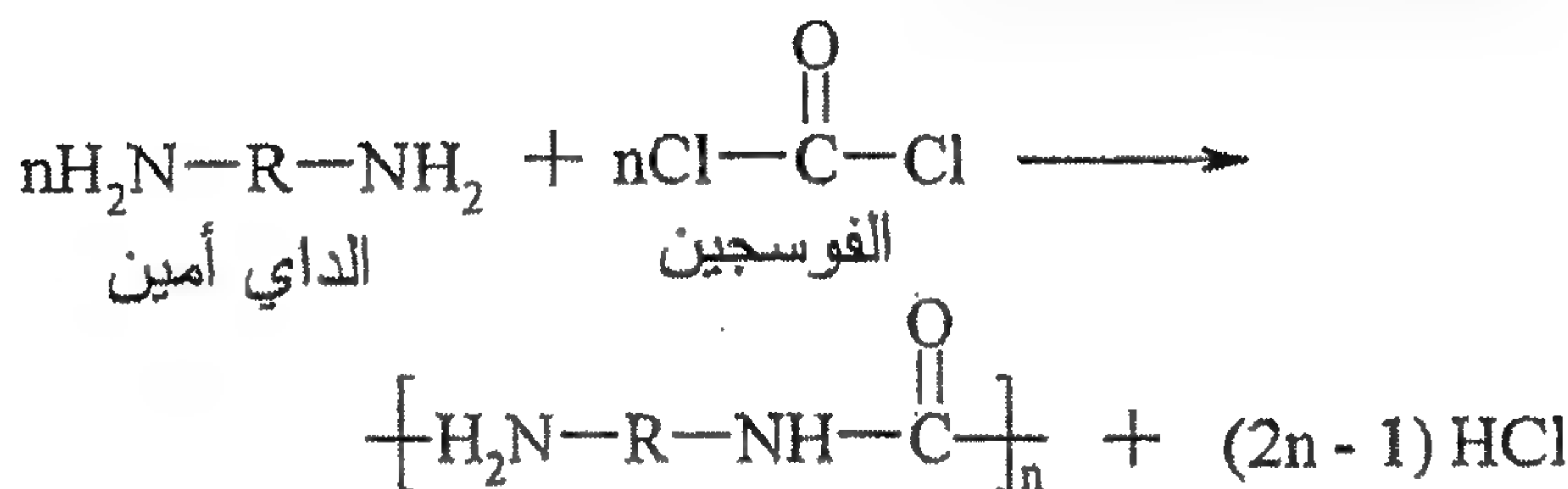
ثامناً: البولى يوريا

البولى يوريا أحد انواع البولى أميدات وذلك لوجود روابط أميدية فى السلسلة البوليمرية ولهذه البوليمرات التركيب الآتى:



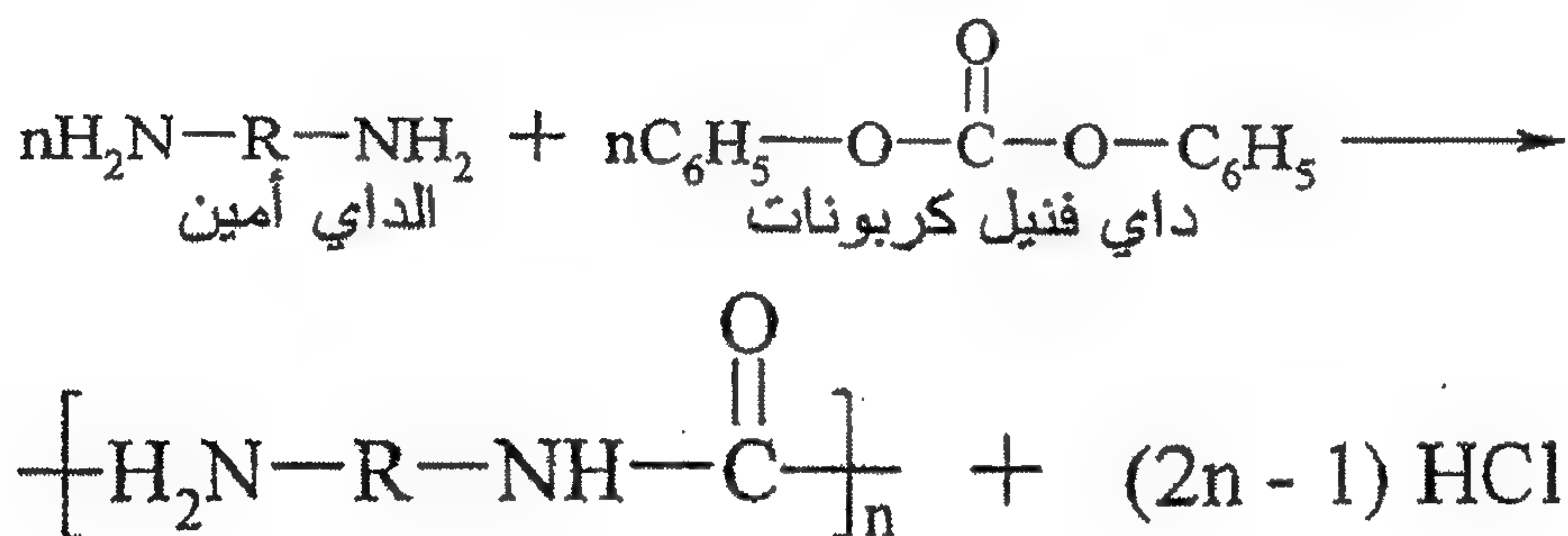
طرق تحضير البولي يوريا:

1 - معالجة الفوسجين بثنائي الأمين:



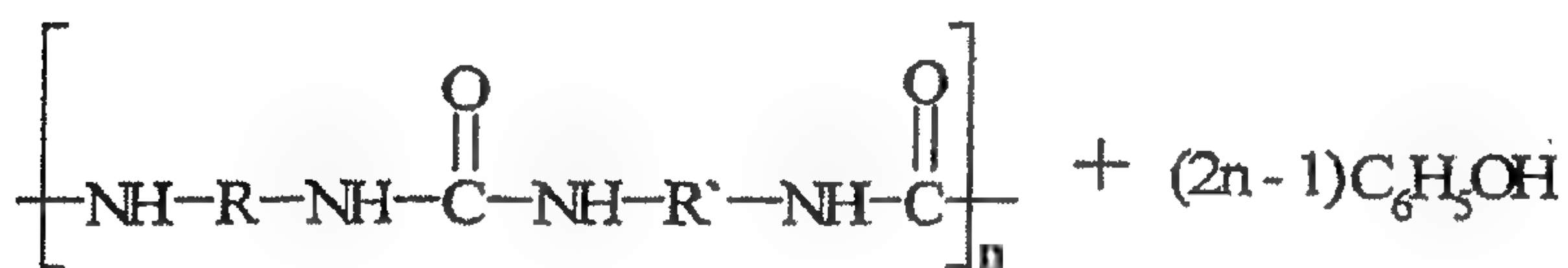
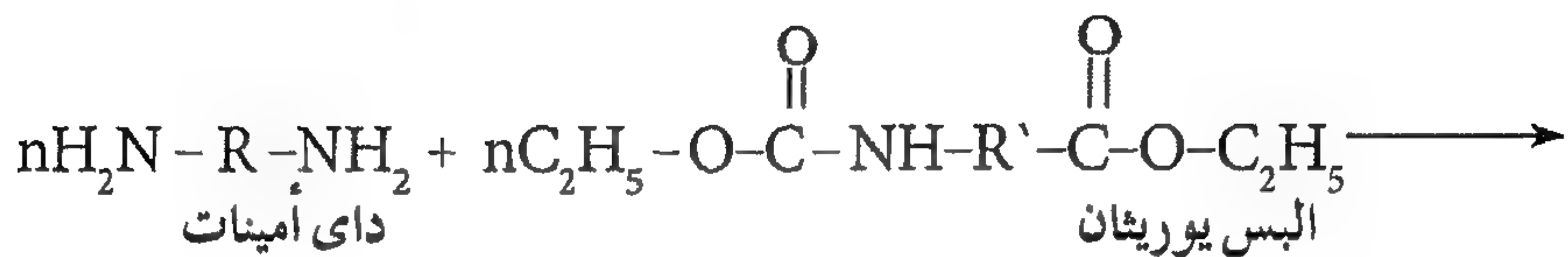
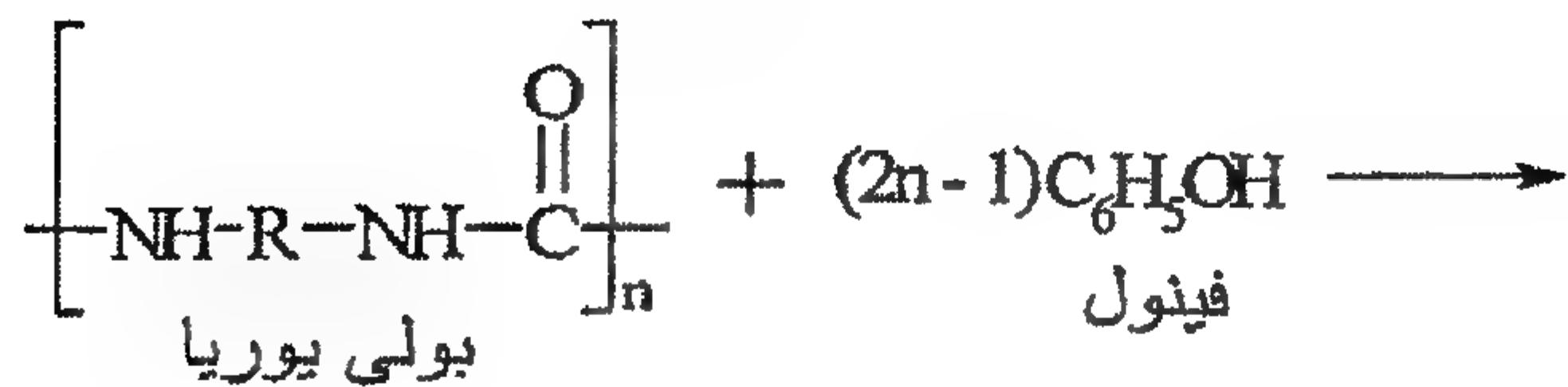
يستخدم البولي يوريا صناعيًا لتحضير خيوط النسيج كما في النايلون، ويمتاز البوليمر بمقاومة وارتفاع درجة انصهاره بالمقارنة بالنايلون.

2 - تفاعل مركبات الداي أمين مع داي فينيل كربونات:

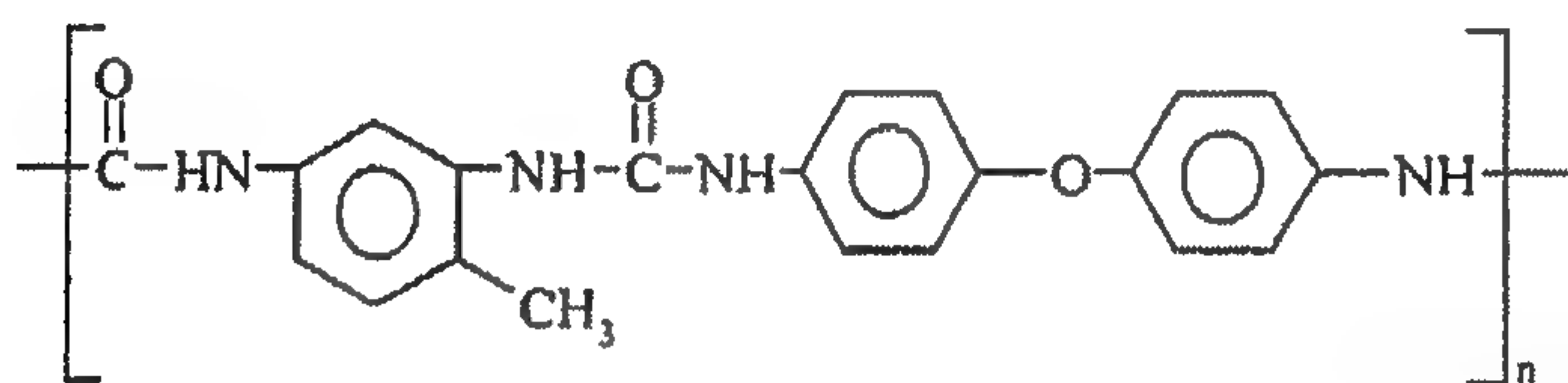
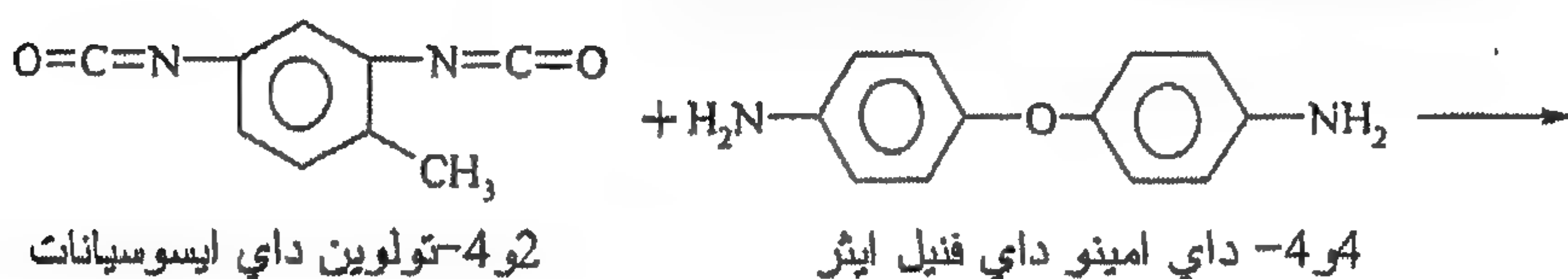




3 - تفاعل مشتقات البس يوريثان مع داي أمينات:



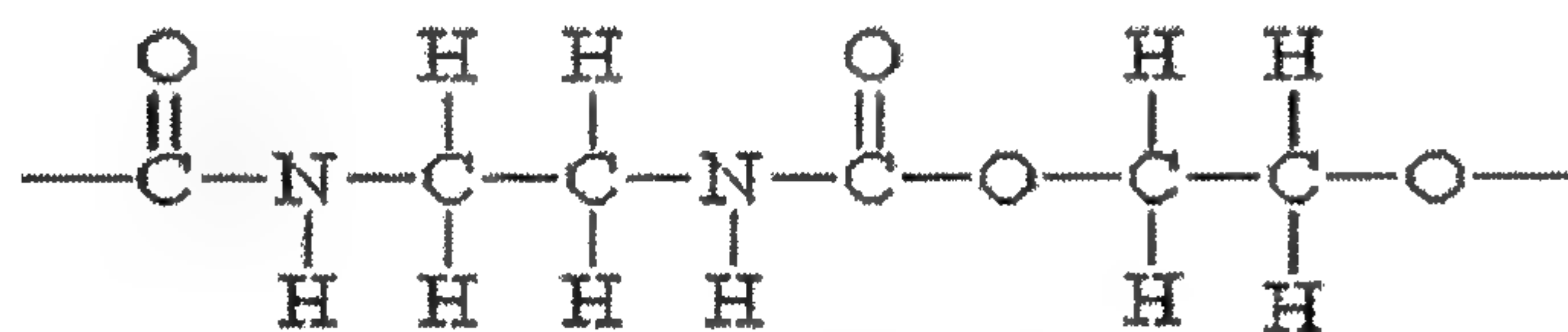
4 - تفاعل الأيزوسيانات مع الأمينات الثنائية:



تاسعاً: بولي يوريثان:

ظهرت هذه اللدائن في ألمانيا خلال الحرب العالمية الثانية عام ١٩٤٠م على يد العالم باير. ولقد لاقى هذا البوليمر استخدامات محدودة في ألمانيا في مجال الألياف الصناعية في بادئ الأمر، وذلك لارتفاع سرعة وذلك بالمقارنة ببوليمرات أخرى ذات صفات مماثلة، ولذلك لم ينتشر استعماله بكثرة في ذلك الوقت. ولقد استمرت الدراسات في ألمانيا خلال فترة الحرب العالمية الأولى لتطوير الاستخدامات الأخرى لهذا المنتج حيث تم التوصل

إلى العديد من الاستخدامات الكثيرة ومنها استخدامة في مجال الطلاء وصناعة اللواصق وصناعة الأسفنج الصلب المستخدم في حفظ الأجهزة والألات أثناء النقل. وبعد أن تسربت المعلومات حول هذا البوليمر بعد انتهاء الحرب العالمية الأولى لاقت الأعجاب في كثير من الدول الأخرى. وأستمرت الدراسات وتم تطوير المنتج وبدأ استخدام البوليمر في صناعة الاسفنجيات المرنة في أوائل الخمسينات من القرن الماضي. تتواجد لدائن البولي يوريثان على عدة أشكال منها الرغوى عالي المرونة مثل الأسفنج ومنها الرغوى الأقل مرونة ، ومنها أيضاً غير الرغوى الذى يصلح للتشكيل والتصنيع بطريقة الصب والبتق . ويسمى مركب البولي يوريثان ايضاً بولى كاربامات نسبة إلى حامض الكارباميك (H₂N-COOH) ويوجد تشابة بين تركيب البولى يوريا والبولى يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكربونيك. وللبولى يوريثان العديد من الاستعمالات في صناعة الألياف والخيوط خاصة المرنة منها والمواد اللاصقة والطلاءات والمطاط وصناعة البلاستيك الأسفنجى بنوعية الصلب والرن .

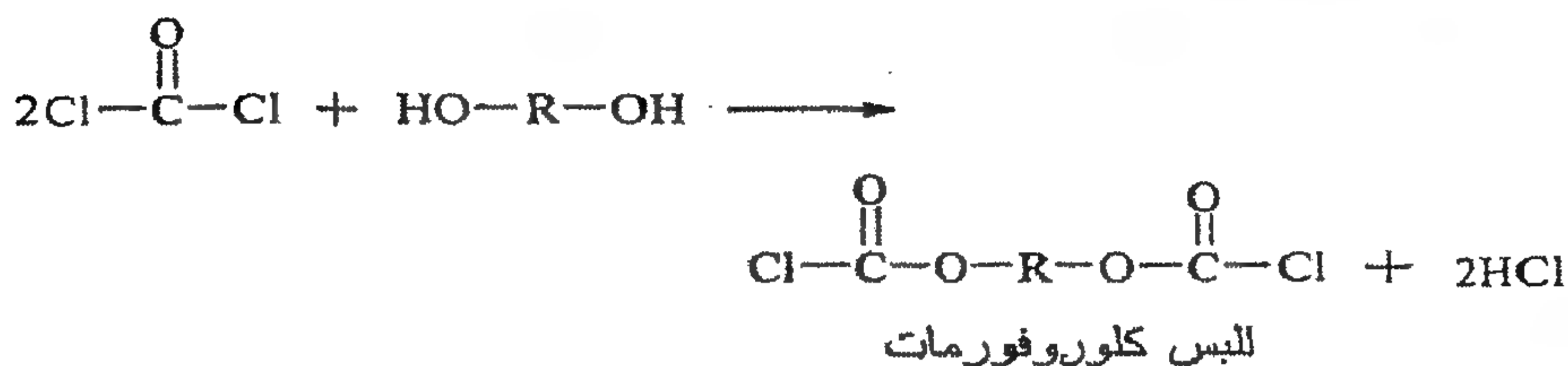


Polyurethane

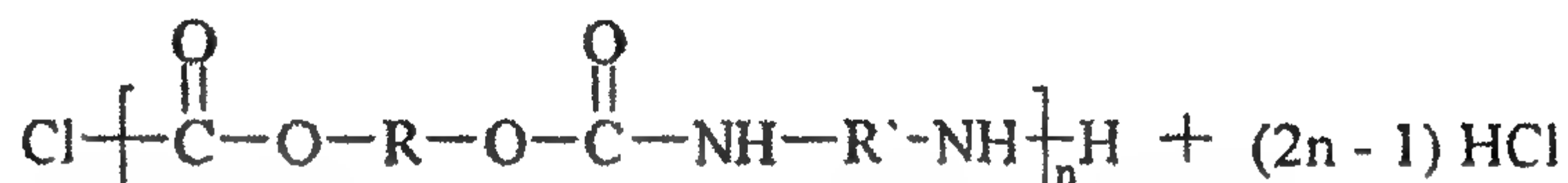
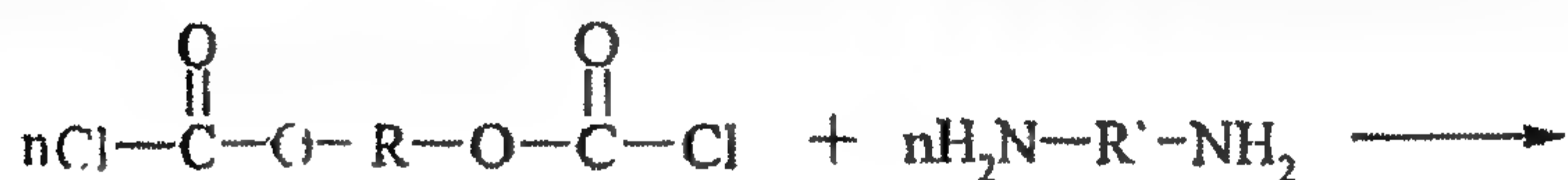
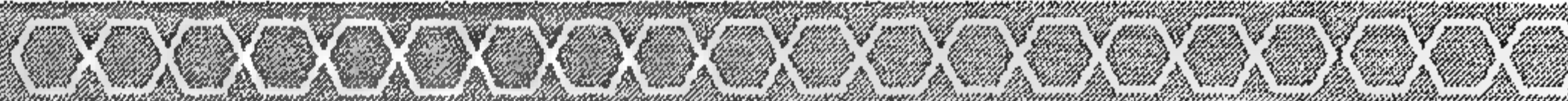
طرق تحضير البولى يوريثان(بولى كاربامات) :

1 - تفاعل بس كلوروفورمات مع داي امينات :

يتم تحضير البس كلوروفورمات من تفاعل الفوسجين مع الداىولات Diols كما يلى :

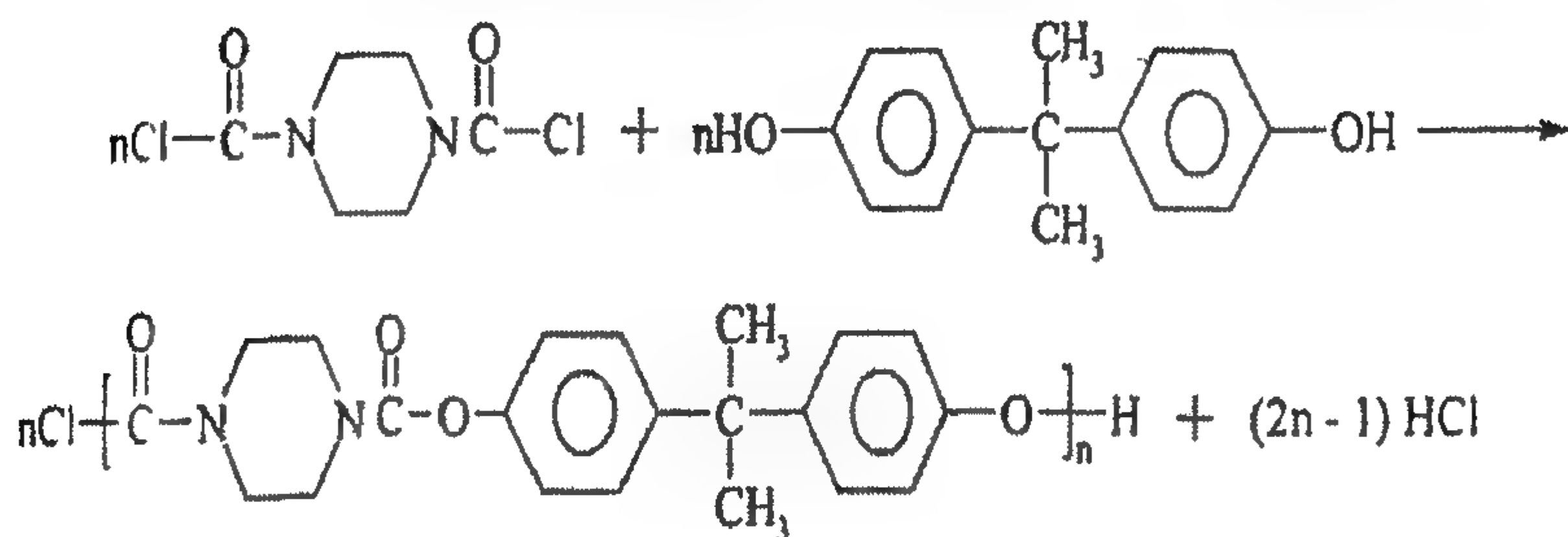


ثم يتفاعل البس كلوروفورمات مع داي امينات كما يلى :



و تفاعل الفوسجين في الخطوة الأولى أسرع من تفاعل البس كلوروفورمات مع داي أمين. والبوليمر الناتج من التفاعل له درجة انصهار ودرجة تليين أقل مما للبولي أميدات.

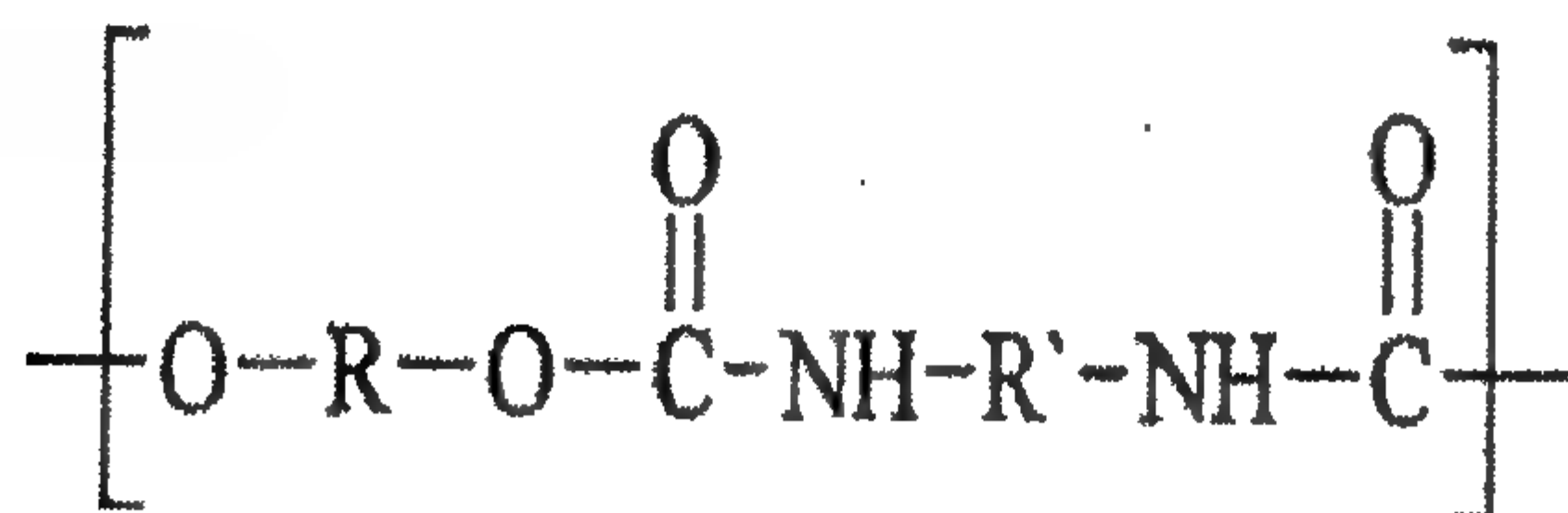
2 - تفاعل كلوريد البس الكربامويل مع البس فينولات كما يلي:



بولي يوريثان

3 - إضافة الكحولات إلى داي ايزوسيانات:

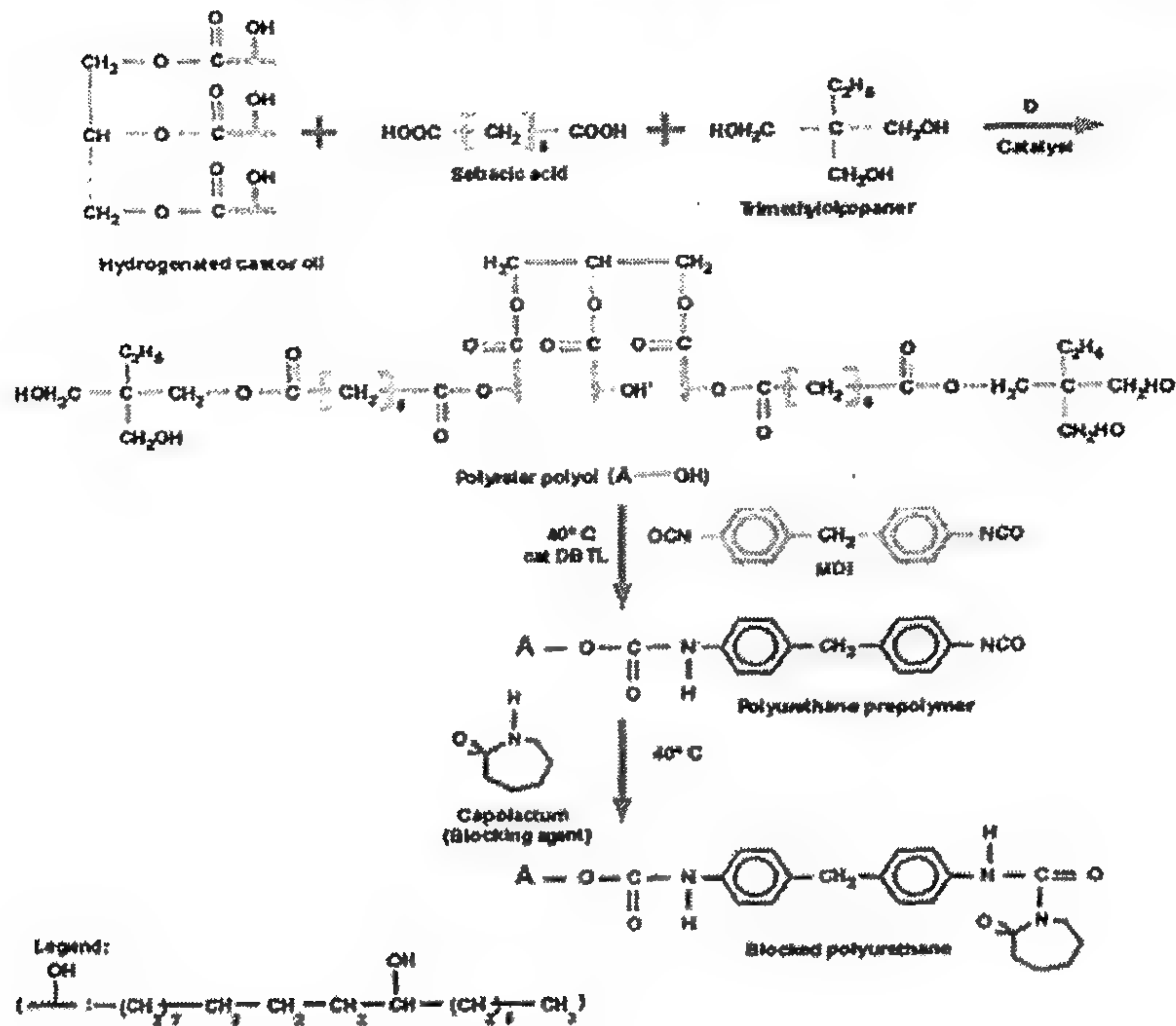
يمكن إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدني كعامل مساعد:



$$\sim\sim\sim\text{OH} + \sim\sim\sim\text{N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim\sim\sim$$

بولی اُسٹر بولی یوریتان بولیمر مشترک (کوبولیمر)

$$\sim\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim + \sim\text{N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \sim\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{NH}\sim}{\underset{\text{C}-\text{O}}{\mid}}\sim$$
$$\text{---OH} + \text{---N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{---O---C(=O)NH---}$$



من طرق تحضير الايزوسيانات

البولى يوريثان المسامى (الاسفنجى)

تستخدم كميات كبيرة من البولى يوريثان على صورة كتل مسامية تسمى بالرغوة أو البلاستيك المسامى ويصنع على نوعين هما:

1 - البلاستيك المسامى المرن .

2 - البلاستيك المسامى الصلب . ويستخدم النوع الأول فى كثير من الأغراض منها صناعة الأثاث ومقاعد السيارات ، بينما يستخدم النوع الثانى لتغليف الأجهزة أثناء شحنها ، وفى تغطية الأسقف بغرض المحافظة على الحرارة . ويوجد طرق عديدة لصناعة البلاستيك المسامى وفقاً لنوع البوليمر ولكن بشكل عام توجد طريقتان :

طرق صناعة البلاستيك المسامى (الرغوى) :

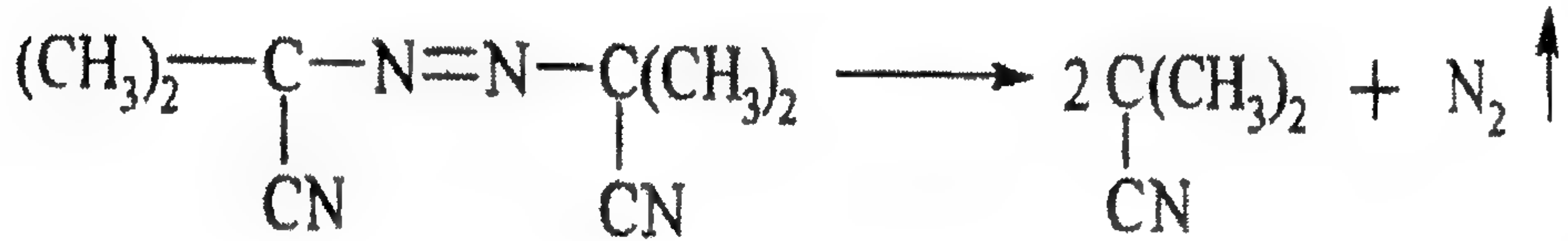
الطريقة الأولى : الطريقة الميكانيكية :

يتم فى هذه الطريقة نفخ مصهور البوليمر بطرق ميكانيكية مثل إستخدام تيار من غاز خامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينة البلاستيك ، فتتكون تجاويف ومسامات كثيرة

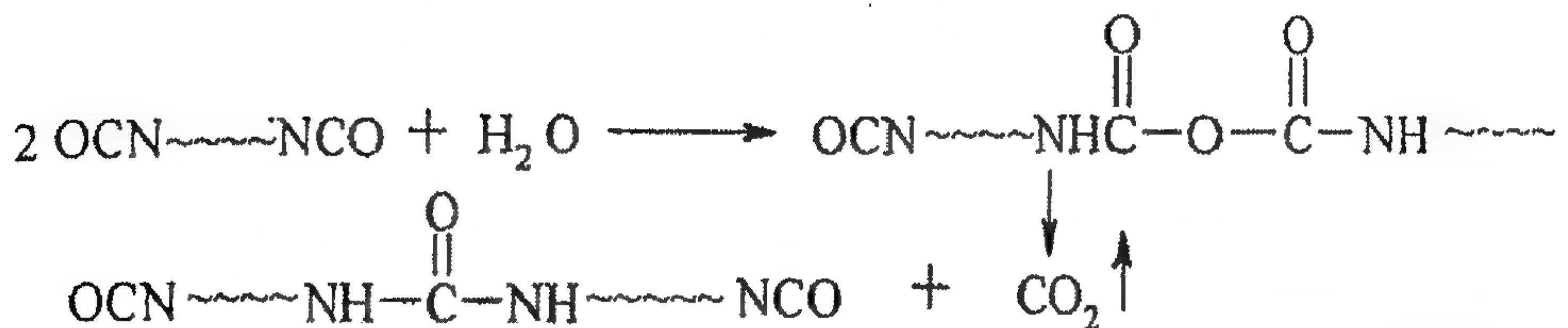
بفعل فقاعات الغاز ، وهكذا يتكون بوليمر مسامي رغوى تتخللة فقاعات هوائية . وتعتبر هذه الطريقة غير ناجحة مع بعض البوليمرات الأخرى مثل البولى ستيرين المسامى .

الطريقة الثانية : الطريقة الكيميائية :

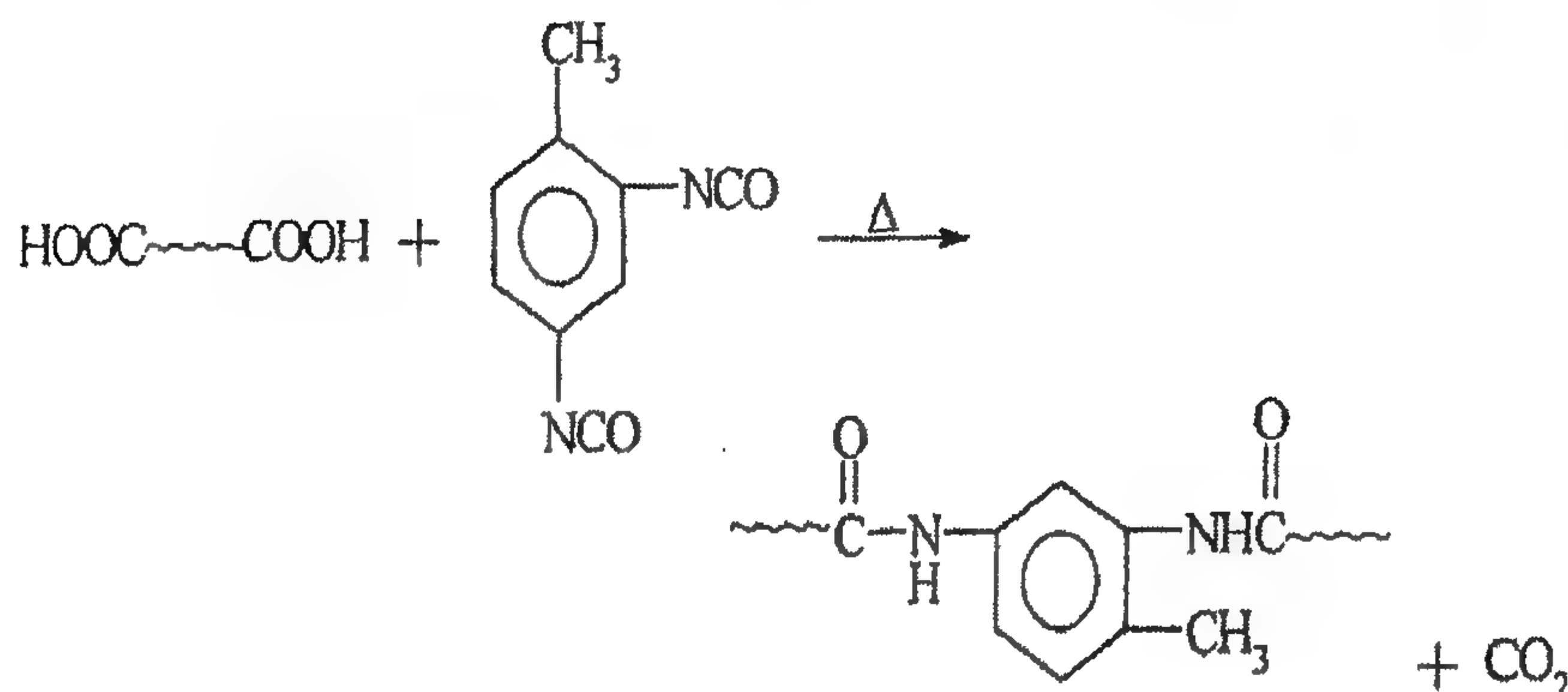
تكون بإستخدام مواد كيميائية غير مستقرة تتفكك بتأثير الحرارة وينتج غازات داخل العجينة البلاستيكية فتسلك كعوامل نافخة foaming agents . ومن المواد المستعملة لهذا الغرض مادة الأزوبس ايزوبيوتيرونتريل AIBN التى تتفكك عند تسخينها فوق درجة حرارة 45م⁵ وينتج عنها غاز النيتروجين كما هو موضح بالمعادلة التالية :



وبالإضافة إلى المواد النافخة يضاف إلى المصهور بعض المواد المستحلبة Emulsifiers ومثبتات stabilizers بغرض تثبيت البوليمر الرغوى . وبالنسبة إلى البولى يوريثان الرغوى فيمكن تحضيره بدون إضافة مواد نافخة وذلك لأمكانية تفاعل مجموعات الأيزوسيانات فى البولى يوريثان مع مركبات خاصة ، بحيث تحرر غازات وأبخرة تعمل كعوامل نافخة . ولقد وجد أنه عند إضافة كميات محددة من الماء إلى البولى يوريثان منخفض الوزن الجزيئى والتى تنتهى سلاسله بمجموعات الأيزوسيانات يؤدى إلى التفاعل وتكوين روابط أميدية (-NH-CO-) مثل تلك الموجودة فى اليوريا ، ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثانى أكسيد الكربون . ويعمل هذا التفاعل على زيادة الوزن الجزيئى للبوليمر من ناحية ، ويقوم ثانى أكسيد الكربون الناتج بعملية النفخ مكوناً البولى يوريثان الرغوى كما يلى :



أما البولى استرات المنتهية بالكربوكسيل فتتفاعل مع الأيزوسيانات لتحضير البلاستيك الرغوى المرن حيث تتكون المجموعات الأميدية amide linkage



أما داي ايزوسيانات المألوفة الأستعمال لهذا الغرض فهي مزيج من:
2، 4، 6.3 - داي أيزوسيانات الطولين toluenediisocyanate

وكذلك 4، 4 - داي فينيل ميثان - داي أيزوسيانات

4، 4 - diphenylmethane diisocyanate

وتعجل هذه التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثل: 2 - إيثيل هكسوات القصدير وز stannous-2-ethyl hexoate وكذلك بعض الأمينات الثلاثية مثل:

Diazabicyclo-2-2-2-octane

والبولى يوريثان متعددة الأستعمالات ، لكن أهمها فى الوقت الحاضر هو البلاستيك الرغوى للتنجيد ، فتعمل منه الوسائد والحشوات لأثاث المنازل والسيارات ، كما تستخدم الرغويات المرنة فى التغليف وتكسية بعض المنسوجات وفى التنجيد ، وفى صنع مقاعد السيارات والطائرات وغير ذلك من الأغراض .

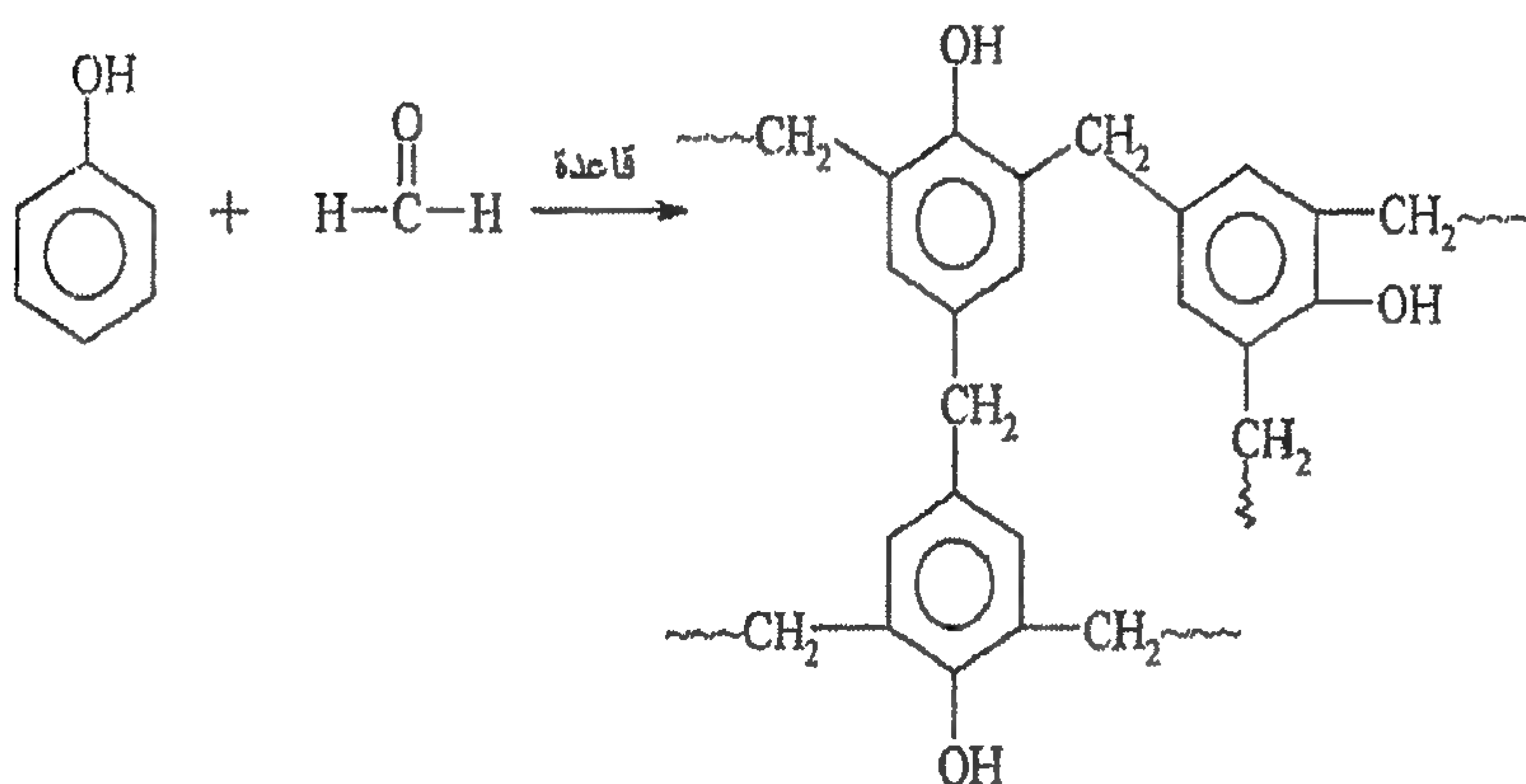
راتنجات الفينول والفورمالدهيد

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المصنعة .

طرق تحضير بولى فينول فورمالدهيد: يتم التحضير بطريقتين هما:

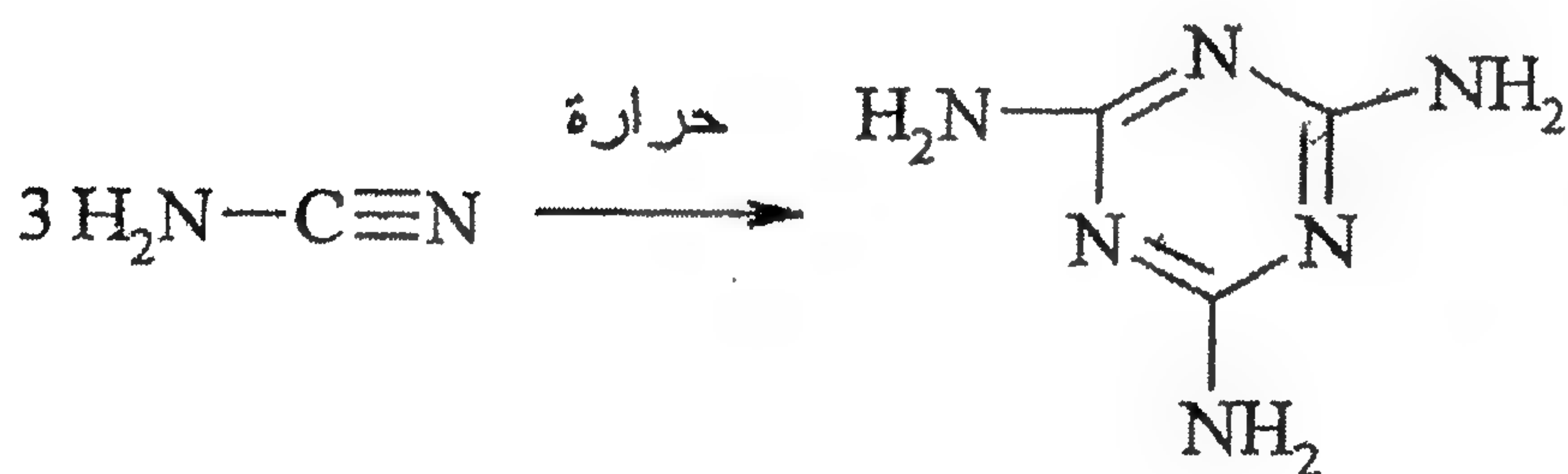
الطريقة الأولى: يستخدم فيها عامل مساعد قاعدي ويتكون في البداية بوليمر يسمى ريسول ، وعند معالجة بالحرارة يتحول إلى بوليمر صلب .

الطريقة الثانية: يستخدم فيها عامل مساعد حامضي ويتكون في البداية بوليمر يسمى نوفولاك الذي يتطلب إضافة كميات جديدة من الفورمالدهيد ليأخذ البوليمر تركيبة النهائية كما يلي:



راتنجات الميلامين فورمالدهيد

الميلامين جزيئة حلقية غير متجانسة ويمكن تحضيره من بلمرة ثلاثة جزيئات من السياناتاميد cyanamide كما يلي :



ويحضر السياناتاميد من الجير الحى والكربون كما يلي:





الفصل التاسع عشر

الاستخدامات العملية للبولىميرات

تستخدم البولىميرات فى خمسة مجالات صناعية منها ثلاثة رئيسية تكون فيها البولىميرات المكون الرئيسى فى إنتاج المواد المطاطية وتسمى مواد اللاتكس فى بعض التطبيقات، والألياف الصناعية، والبلاستيك وتسمى فى بعض الأحيان الراتنجات، كما تستخدم فى صناعة البويات ومواد اللصق. ويعتمد تحديد نوع الاستخدام المطلوب للبولىمر على الصفات الطبيعية والكيميائية التى يتميز بها البولىمر. وفيما يلى نبذة عن الصفات التركيبية لكل نوع.

أولاً: المواد المطاطية: تم إكتشاف عملية الترابط العرضى بين جزيئات البولىميرات الخطية عام 1839م بواسطة العالم الأمريكى تشارلز جودير الذى أكتشف بطريقة الصدفة عملية ترابط المطاط عرضياً بواسطة الكبريت، والتى سميت عملية الفلكنة vulcanization وكان لها أثر كبير فى تطوير صناعة المطاط الصناعى. وعلى عكس اللدائن الحرارية التى تتميز بوجود ترابط ضعيف جداً بين الجزيئات الخطية يسمح بتشكيلها بسهولة، تتميز اللدائن المترابطة عرضياً بوجود ترابط متكافىء بين الجزيئات يجعلها متصلة اتصالاً قوياً، يمنع إمكانية إعادة تشكيلها بعد إدخال هذا الترابط بين الجزيئات، وأى محاولة لقطع هذا الترابط يؤدى إلى تلف الجزء المصنوع من هذه البولىميرات. وتعتبر البولىميرات المطاطية من فصيلة البولىميرات الخطية العشوائية حيث تحتوى الوحدة التركيبية المتكررة للبنيان الجزيئى الخاص بها على ترابط مزدوج، يمكن فتحة لخلق ترابط عرضى. ويعتبر مطاط الأيزوبرين مثال جيد لهذا النوع من البنيان. وتعتمد خواص البولىميرات المطاطية على عدد الوصلات العرضية بين الجزيئات الخطية. ففى حالة وجود عدد قليل من الوصلات العرضية بين الجزيئات، على سبيل المثال، بمعدل وصلة لكل 100 وحدة متكررة يصبح

المطاط المتكون طرياً، ويتمتع هذا النوع من المطاط بحدوث أستطالة مرنة عالية عند تعرضه للشد دون تعرض الجزء لأى إمتداد لدن، نظراً لوجود الوصلات العرضية التى تمنع حدوث إنزلاق بين الجزيئات الخطية كالذى يحدث فى اللدائن الحرارية، وبالتالى يعمل البوليمر المطاطى كزنبرك مرن. ولكن مع زيادة عدد الوصلات العرضية، على سبيل المثال، بمعدل وصلة لكل 10 - 20 وحدة متكررة فإن تمدد المطاط يصبح صعباً، ويسمى المطاط فى هذه الحالة بالمطاط الصلب ومثال ذلك المطاط الذى يستخدم فى صناعة إطارات السيارات. ويتم قياس صلادة المطاط بمقياس شور. وفى هذه الطريقة يتم ضغط جهاز الصلادة على سطح البوليمر بواسطة ضاغطة والحصول على قراءة الصلادة من عداد الجهاز. ومن الوصف السابق يتبين أن اللدائن المطاطية يتحدد شكلها نهائياً بعد إيجاد الوصلات العرضية أو عملية الفلكنة، ولا يمكن إعادة تشكيلها بعد ذلك ويكون الجزء المصنع بمثابة جزيء واحد عملاق. وتتميز المواد المطاطية بالصفات التركيبية الآتية:

تتكون من سلاسل بوليمرية طويلة جداً لها وزن جزيئى عالى جداً- يكون لهذه البوليمرات درجة تبلور منخفضة جداً وهى فى الحالة غير المشدودة، بمعنى ألا تكون هناك قوى جذب قطبية أو طبيعية قوية بين مقاطع سلاسل جزيئات البوليمر- وجوب ربط هذه السلاسل البوليمرية بعضها ببعض بروابط بينية لتعطى شكل شبكة ثلاثية الأبعاد- تكون درجة الانتقال الزجاجى T_g لهذه البوليمرات منخفضة كثيراً جداً عن درجة الحرارة التى يتم فيها تشغيل البوليمرات فى التطبيقات المختلفة، بمعنى أن البوليمر المكون للمطاط يجب أن يكون عند درجة حرارة الغرفة فى حالة حرارية تبعد كثيراً عن حالة درجة الانتقال الزجاجى. والحقيقة أن الخاصية المطاطية تتطلب درجة عالية من حرية الحركة لمقاطع سلاسل البوليمرات عند وقوعها تحت تأثير الشد، وكذلك عند إعادتها بعد إزالة قوة الشد، وهذا لا يتأتى إلا إذا كان البوليمر فى حالة تركيبية تمثل الحالة عند درجة حرارة أعلى بكثير من درجة الانتقال الزجاجى، كما أن وجود الوصلات الجانبية بين سلاسل البوليمرات يساعد على إرجاع مقاطع السلاسل البوليمرية إلى شكلها الطبيعى بعد إزالة قوة الشد.

المطاط فى الحالة المشدودة: تتسبب عملية شد المادة المطاطية فى سحب واستطالة سلاسل البوليمر مما يجعلها تقترب من بعضها البعض بصورة متوازية، وهذا يتسبب بدورة فى إنتاج تنظيم متبلور لها (وهو تنظيم مؤقت غير دائم) ويكون لها فى هذه الحالة المشدودة قوة شد تساوى فى القيمة قوة الشد الموجودة فى المواد البلاستيكية الجامدة. ويضاف إلى المطاط (الطبيعى أو الصناعى) مواد تقوية مثل أسود الكربون وذلك لزيادة درجة التبلور فى الحالة المشدودة.

تركيب وخصائص البوليمرات المواد المطاطية: لى يكون للمادة المطاطية صفات المطاط يجب أن تكون البوليمرات المكونة لها فى صورة غير متبلورة وهى فى الحالة غير المشدودة، وهذا يتطلب ألا تكون لمقاطع السلاسل قوى جذب لبعضها البعض، وهذا يستلزم ألا يكون التركيب الكيميائى بة مواد قطبية أو أماكن نشطة للجذب الطبيعى (مثل رابطة الهيدروجين وغيرها)، ولذلك فإن المواد المطاطية تتكون فى معظمها من بوليمرات لمونوميرات الهيدروكربونات مثل البيوتاديين والأيزوبرين أو مركبات الفلوروكربون أو من بوليمرات السليكون، أو من أى مركبات أخرى تحتوى على عدد قليل من المجموعات القطبية من أجل عدم حدوث أى نوع من التنظيم المتبلور حتى لا يعوق هذا عملية الشد وبالتالى خاصية المطاطية.

ثانياً: الألياف الصناعية

يجب أن تتوفر الصفات التركيبية التالية لعمل الألياف الصناعية:

1 - درجة أنصهار عالية أعلى من 200م5 و صفات ميكانيكية عالية من قوة الشد وخلافة، وهذا لايتأتى إلا إذا كانت جزيئات البوليمر فى الحالة العادية لها درجة تبلور عالية وهذا لايتوفر بدورة إلا إذا كانت جزيئات البوليمرات المكونة للألياف الصناعية لها تركيب كيميائى مناسب والذى يتوافر بة مجموعات قطبية، أو نقاط جذب أخرى قوية مثل رابطة الهيدروجين لتربط السلاسل بعضها ببعض.

2 - لإنتاج الألياف الصناعية فإن البوليمر يجب أن يكون له صفات مناسبة لعملية غزلة كألياف ، وهذا يتطلب أن تكون درجة أنصهار البوليمر عالية ولكنها تكون أقل بكثير من الدرجة التي يحدث عندها تلف لتركيب البوليمر ، وحتى يمكن غزل الألياف من مصهور البوليمر بدون إتلافة . ومن ناحية أخرى يجب أن يكون للبوليمر مذيب مناسب يمكن من غزل الألياف من محلول البوليمر في هذا المذيب .

3 - يتحمل البوليمر عملية الشد أو السحب بعد عملية غزلة ، حتى يساعد هذا السحب في عملية تنظيم الجزيئات في شكل متوازي لزيادة فرصة التبلور الداخلي للجزيئات . وعملية السحب هذه تتم غالباً عند درجة حرارة الغرفة وتتطلب أن يكون البوليمر عند درجة حرارة أعلى من درجة الانتقال الزجاجي له . وبوليمرات معظم الألياف تكون درجة الانتقال الزجاجي لها أعلى من درجة حرارة الغرفة ، لذلك تتم عملية سحبها عند درجة حرارة مرتفعة وهي العملية التي تعرف بالسحب على الساخن .

4 - يجب أن تكون البوليمرات التي تصلح لإنتاج الألياف الصناعية ذات جزيئات خطية بدون تفرعات جانبية طويلة وعالية الوزن الجزيئي ، وتحتوى على مجموعات قطبية على طول سلسلتها البوليمرية ، أو نقاط جذب قوية لتساعد في تكوين قوى ترابط بينية قوية بين الجزيئات ، وتعطى بذلك درجة تبلور عالية . وفي بعض الأحيان تكون روابط بينية عرضية بين الجزيئات ، وهذه تزيد كثيراً من درجة تبلور البوليمرات وتعطى صفات خاصة للألياف المنتجة ، ومنها صفة عدم الحاجة إلى الكي . ويمكن في حالة استخدام بوليمر كحول بولى فينيل لصناعة الألياف الصناعية أو البولى يوريثان أو ألياف البروتين يمكن ربطها بتفاعلها مع الفورمالدهيد لتعطى رابطة بينية covalent تربط سلاسل البوليمرات مع بعضها البعض حتى تعطيها صفات عدم التأثر بالماء ، وخاصية المطاطية في حالة البولى يوريثان .

ثالثاً: البلاستيك

تتميز البوليمرات التي تصلح لأنتاج مواد البلاستيك بأن لها صفات متوسطة بين البوليمرات التي تصلح لأنتاج الألياف المطاط والبوليمرات التي تصلح لأنتاج الألياف الصناعية ، ومن هذه الصفات صفة الجذب بين الجزيئات ، ففي بوليمرات البلاستيك تكون درجة الجذب بين جزيئات البوليمر أقل من درجة الجذب في حالة بوليمرات الألياف الصناعية . وقد يكون البلاستيك مادة قوية لها درجة تبلور مرتفعة يصعب كسرها ، وقد يكون البلاستيك مادة سهلة الكسر وهشة ، وفي هذه الحالة تكون جزيئات البوليمر المكونة للبلاستيك غير قابلة للتبلور . وتتميز بوليمرات البلاستيك بأن درجة الانتقال الزجاجي لمعظمها تكون أعلى من درجة حرارة الغرفة وذلك بعكس البوليمرات المكونة للمواد المطاطية .

جدول رقم (40)

ملخص صفات البوليمرات المستخدمة في المطاط والبلاستيك والألياف الصناعية.

الخاصية	المطاط	الألياف الصناعية	البلاستيك
الوزن الجزيئي	أعلى وزن جزيئي	أقل من حالة المطاط	وزن جزيئي أعلى من الألياف وأقل من المطاط
درجة التبلور	غير متبلور قبل الشد	درجة عالية من التبلور في الحالة العادية تزيد بعد السحب	غير متبلور (هش) أو متبلور (جامد)
امتداد الجزيئات	امتداد خطي مع وجود وصلات بينية عرضية لتكون شبكة ثلاثية الأبعاد	امتداد خطي مع وجود وصلات قوى جذب قطبية قوية أو غيرها بين الجزيئات	امتداد خطي أو خطي مع تفرعات جانبية أو شبكة ثلاثية الأبعاد
درجة الانتقال الزجاجي	أقل كثيراً من درجة حرارة الغرفة	أعلى من درجة حرارة الغرفة	أعلى من درجة حرارة الغرفة في معظمها
طريقة البلمرة ونمو البلمرة	بلمرة إضافة بالنمو السلسلي	بلمرات تكثيف بالنمو التدريجي	بوليمرات إضافة وبوليمرات تكثيف
درجة الانصهار	منخفضة جداً	أعلى من 200 م ⁵	من 120-300 م ⁵

نبذة تاريخية عن التطبيقات الصناعية للبولىميرات:

أولاً: المطاط:

يعود تاريخ استخدام المطاط فى الأزمنة القديمة فى أمريكا حتى قبل أكتشافها ، حيث كان السكان الأصليون يستخرجون المطاط من الشجر الخاص به ويحولونه إلى كرات مطاطية يستخدمونها فى ألعابهم الرياضية. وفى عام 1839م أكتشف ماكنطوش وهانكوك من إنجلترا وجود بير من أمريكا عملية فلكنة المطاط التى جعلت منه مادة قابلة للصب استخدمت فى صناعة إطارات السيارات وتغطية القماش والملابس المقاومة للماء. ثم تطورت صناعة المطاط حيث استخدم فى صناعة الخراطيم والجوانات وقطع غيار وأجزاء خاصة بالسيارات. وقام دنلوب عام 1888م بإبتكار إطار السيارة الهوائى. كما تبين أن إضافة مادة اسود الكربون تقوى المطاط مع المواد العضوية المسرعة لعملية الفلكنة. وحتى فترة الحرب العالمية الثانية كان شجر المطاط الطبيعى يزرع فى ماليزيا واندونيسيا وأمريكا الجنوبية. وقد قام كل من ألمانيا وروسيا وأمريكا خلال فترة الحرب العالمية الثانية بجهود كبيرة لإنتاج المطاط الصناعى حتى يمكن الاستغناء عن المطاط الطبيعى المستورد. واكتشف مطاط styrene butadiene rubber الذى يرمز له اختصاراً بالرمز SBR كما سمي بالمطاط الحكومى.

ثانياً: البلاستيك

بدأت صناعة البلاستيك بإكتشاف العالم هايت عام 1868م أن خلط نترات السليولوز بالكافور يمكن استخدامها بالصب إلى مادة قاسية شبيهة بالعاج صنعت منها كرات البلياردو وياقات القمصان وهياكل النظارات وأيدى السكاكين. وفى عام 1907م أبتكر العالم باكلاند بوليمر الفينول فورمالدهيد الذى سمي بالبكاليت نسبة إليه. ثم أكتشف بولى PVC فى الخمسينات وهو من أهم البولىميرات الصناعية نظراً لاستخدامه فى إنتاج بدائل الجلد الطبيعى منه ثم توالى بقية الأكتشافات.

ثالثاً: الألياف

تعتبر ألياف النايلون هي أول الألياف الصناعية التى أنتجت قبل الحرب العالمية الثانية أى فى عام 1929م وبدأ الإنتاج التجارى عام 1939م ، ثم أكتشفت ألياف البولى أستر عام 1941م ، ثم أعقبها إنتاج الياف الأكريلات بأنواعها. ومما ساعد على أنتشار استخدام الألياف الصناعية هو ميزتها التى تجعلها لا تتكرمش بعد الغسيل وتحتاج إلى قليل من مجهود الكى ، بعكس الألياف الطبيعية مثل القطن والصوف ، ولكن فى مقابل ذلك فإن الألياف الطبيعية مازالت محتفظة بميزتها الكبرى وهى أمتصاص العرق ، ولذلك فإن الملابس المصنوعة منها تكون مريحة جداً فى لبسها.

رابعاً: البويات

أعتمدت صناعة البويات قديماً على إستخدام الزيوت النباتية غير المشبعة مثل زيت بذرة الكتان وعلى الراتنجات الطبيعية مثل الجملة والقفونية وذلك لقرون عديدة. وخلال حقبة الثلاثينات من القرن الماضى تم أكتشاف راتنجات الألكيد والتى تعتبر زيوت طبيعية متطورة. وبعد ذلك كان التوسع فى إنتاج مطاط SBR سبباً فى إستخدام فى إستخدام مستحلبات هذا المطاط وغيره فى صناعة البويات. وبعد ذلك تم أختراع بويات المستحلب (0 اللاتكس) والتى أعتمدت على مستحلبات البولى فينيل اسيتات والبولى أكريلات ، وهذه البويات التى تعتمد على المستحلبات المائية أحدثت ثورة فى مجال صناعة البويات لأن لها ميزة تخفيف قوامها بالماء ، وكذلك يمكن فيها غسل الفرشاة بالماء ، وبالأضافة لذلك فإن رائحتها مقبولة بالمقارنة برائحة البويات التى تعتمد على وجود المذيبات العضوية مثل النافثا والترينتين.

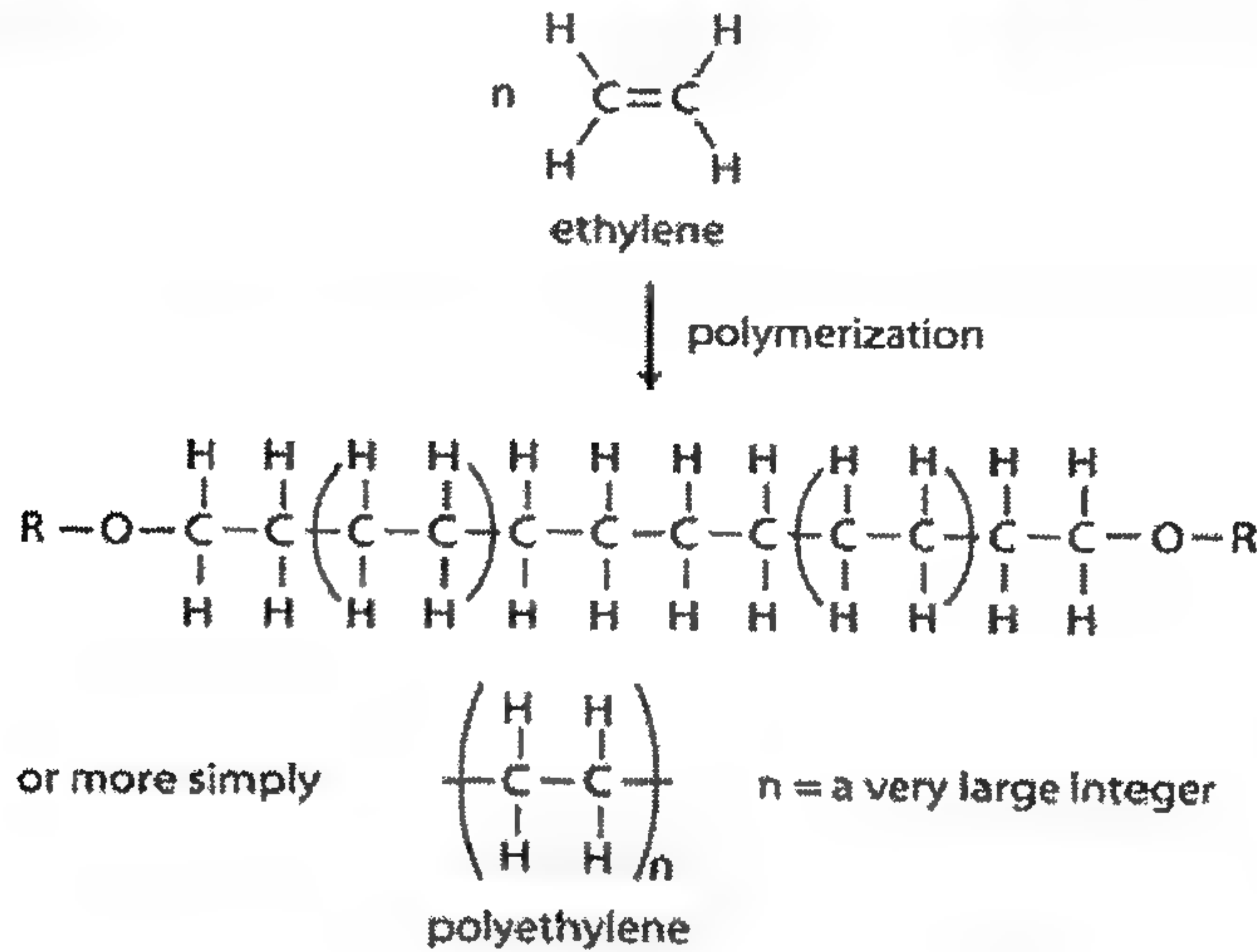
مصادر خامات تصنيع البولىميرات: تستخرج معظم المونوميرات التى تستخدم فى إنتاج البولىميرات من عمليات تحويل البترول إلى كيماويات.



الفصل العشرون

أنواع البلاستيك الرئيسية واستخداماتها

أولاً: البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) (Low Density Polyethylene)
هو أول بلاستيك يتم إنتاجه من بلمرة غاز الأيثيلين، وهو عبارة عن بوليمر يتكون من سلسلة خطية تتصل بها تفرعات جانبية كثيرة، وتسبب هذه التفرعات في انخفاض درجة التبلور للبوليمر وبالتالي انخفاض كثافته. ويحضر البولي إيثيلين منخفض الكثافة من بلمرة الأيثيلين تحت ضغط عالي. ويعتبر البولي إيثيلين المنخفض الكثافة من البوليمرات الهامة صناعياً، وينتج صناعياً على نطاق ضخم جداً في العديد من المجمعات البتروكيمياوية في العالم. وتجرى بلمرة الأيثيلين لإنتاج هذا النوع من البولي إيثيلين عند ضغوط عالية تتراوح ما بين 1000 - 3490 ضغط جوى عند درجات حرارة تتراوح ما بين 100 - 200 م⁵ بإستعمال بادئات مكونة للجذور الحرة مثل البيروكسيدات أو غيرها من البادئات. وغاز الأيثيلين المناسب لإنتاج هذا النوع من البوليمرات يجب أن يكون على درجة عالية جداً من النقاوة تصل إلى (99، 9%) ويجب أن يكون خالياً من الأستيلين، كما يجب ألا تتجاوز نسبة الأوكسيجين في الأستيلين 400 جزء لكل مليون جزء من الأيثيلين، وتعين نقاوة الأيثيلين عادة بواسطة أجهزة كروماتوجرافيا الغازات. ولقد طورت في السبعينات من القرن الماضي طريقة جديدة لبلمرة الأيثيلين إلى البولي إيثيلين المنخفض الكثافة بإستعمال عوامل مساعدة تحتوى على المركبات العضوية الفلزية. وتجرى هذه البلمرة في طور الغازى عند درجة حرارة أقل من 100 م⁵ وتحت ضغوط لا تتجاوز 50 ضغط جوى. ويستعمل بشكل عام لبلمرة الأيثيلين تحت الضغوط العالية إلى البولي إيثيلين منخفض الكثافة نوعان من المفاعلات: النوع الأول يسمى المفاعلات الأنبوبية، ويسمى النوع الثانى المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى. ومن المعروف بأن البوليمر المنتج في المفاعلات الأنبوبية أكثر صلاحية لإنتاج الرقائق (الأفلام)، أما البولي إيثيلين المنتج في المفاعلات الوعائية فهو أكثر صلاحية لأغراض الطلاء.



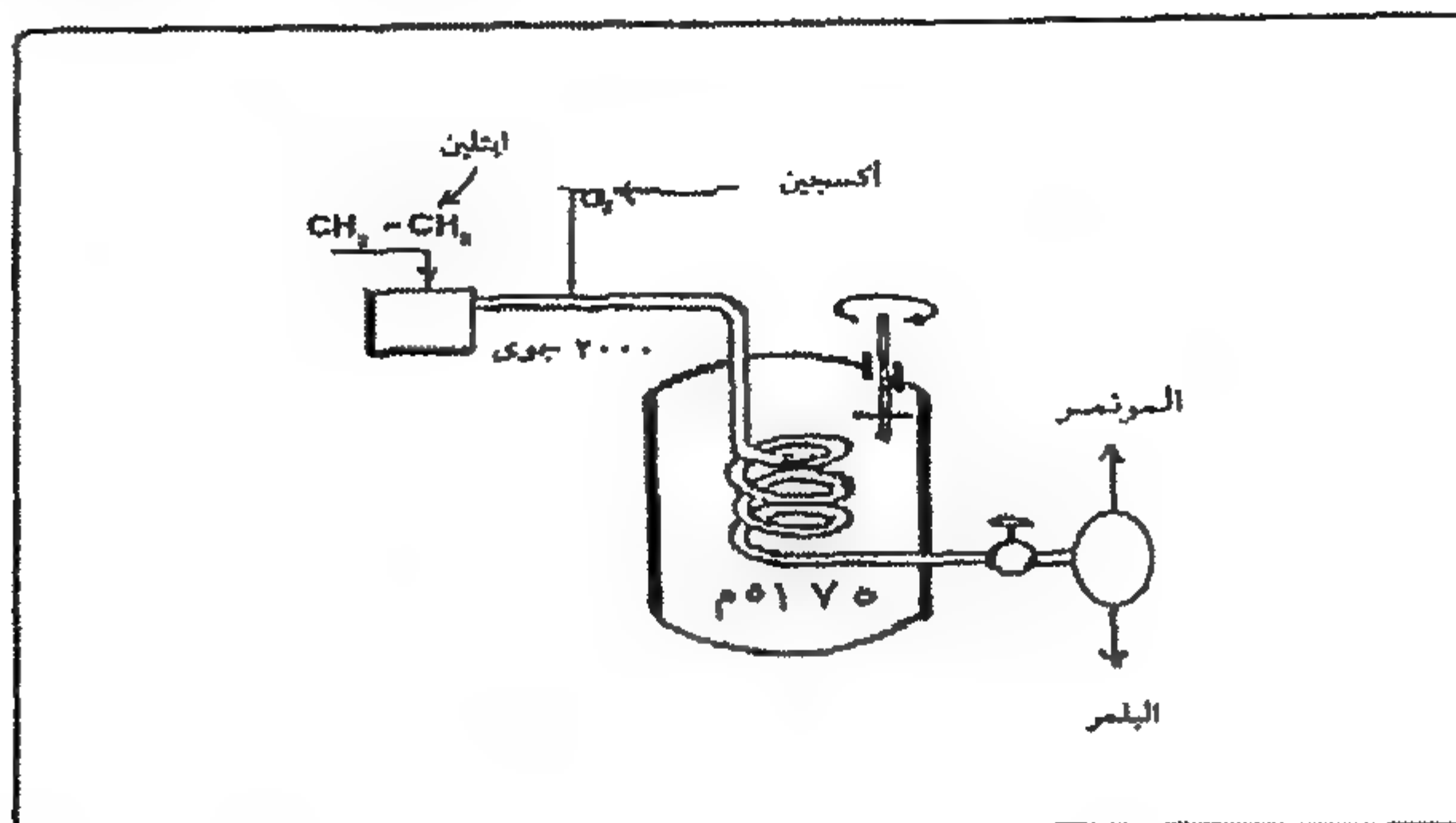
تأثير ظروف التفاعل على خواص البوليمر النهائية؛

هناك ظروف خاصة تؤثر على خواص البولي إيثيلين ومن أهم هذه العوامل: ظروف التفاعل (الضغط ودرجة الحرارة)، نوعية الكونومير، نوعية المذيب، طبيعة العوامل المنظمة للوزن الجزيئي وغيرها. ولقد وجد مثلاً أن للضغط تأثير كبير على كثافة البوليمر الناتج، وتوزيع الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج. وتؤدي زيادة الضغط إلى زيادة كثافة البوليمر، وإلى تكون بوليمر ذي وزن جزيئي أضيق توزيعاً، كما تؤدي زيادة الضغط إلى قلة عدد التفرعات الجانبية، أي تقل درجة التفرع ويقصد بدرجة التفرع عدد التفرعات الجانبية لكل ألف ذرة كربون من السلسلة البوليمرية. غير أن لدرجة الحرارة تأثير عكسي على صفات البوليمر السابقة، حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى خفض كثافة البوليمر، ويعرض طيف أنتشار الوزن الجزيئي وتزداد درجة التفرع.

طريقة إنتاج البولي إيثيلين منخفض الكثافة؛

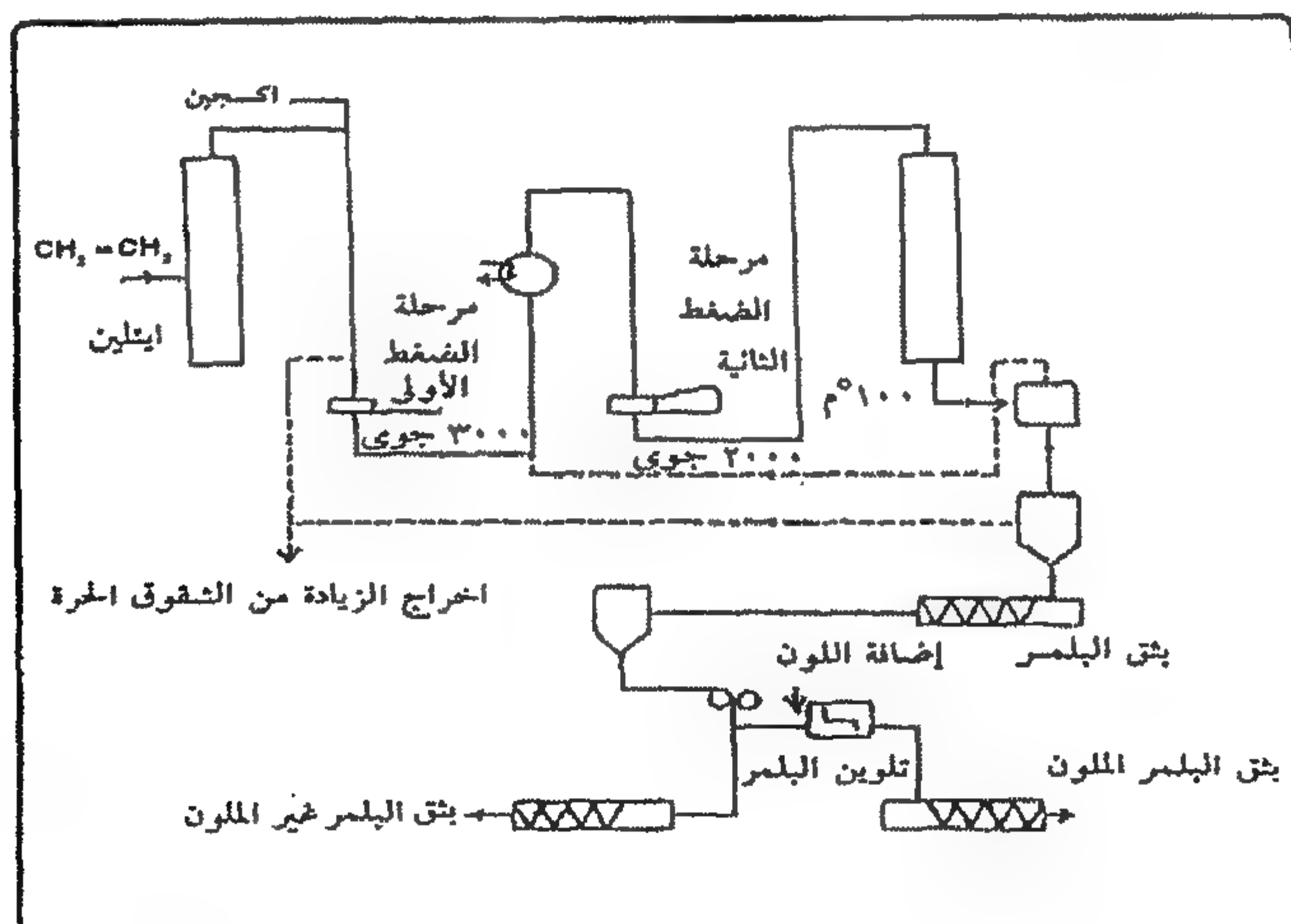
يتم في البداية إنتاج غاز الأيثيلين بطريقتين إما بإزالة جزيء ماء من الكحول الأيثيلي، أو هدرجة غاز الأسيتيلين. ولكن يتم الحصول على غاز الأيثيلين في معظم الأحوال كمنتج بتروكيميائي في عملية التكسير Cracking للغازات الطبيعية مثل البروبان أو تكسير النافثا naphthalene والتي تستخرج من تقطير البترول. أما الطريقة الصناعية فهي

تتم في معظم الأحوال في مفاعل أنبوبي tubular reactor ساخن وتحت ضغط عالي حيث يدخل المونومير من أحد طرفي الأنبوبة ويخرج البوليمر من الطرف الآخر.



شكل رقم (122) المفاعل الأنبوبي لإنتاج البولي إيثيلين المنخفض الكثافة.

و يدخل غاز الأيثيلين في المفاعل بعد تنقيته من شوائب غاز الميثان والأيثان ثم يذاب فيه غاز الأوكسيجين كعامل حفز ، وذلك لعمل محلول تركيزة 0.5 % O₂ ، ثم يضخ المحلول في المفاعل الأنبوبي عند ضغط 3000 ضغط جوى ، وتكون الأنبوبة مسخنة عند درجة حرارة 175 - 200 م⁵ . وعند نهاية أنبوبة المفاعل يوجد صمام يفتح على فترات ، وبفتحة ينخفض الضغط حيث يقذف بالبوليمر الناتج والمونومير المتسرب الزائد ويسمح للمونومير بالتبخر ثم يفصل البوليمر ويغسل . ويتم في المفاعل التالي البلورة على مرحلتين ضغط .



شكل رقم (123) وصف مبسط لخط إنتاج البولي إيثيلين منخفض الكثافة.

مراحل الإنتاج الصناعى للبولى إيثيلين منخفض الكثافة:

تستخدم العديد من التكنولوجيات لإنتاج البولى إيثيلين منخفض الكثافة إلا أن أهم هذه الطرق هى طريقة المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى، ويمكن تلخيص أهم هذه المراحل المستخدمة فى هذه التكنولوجيا كما يلى:

أ- وحدة ضغط الأيثيلين النقى: تتكون فى الحقيقة من وحدتين يتم فى الوحدة الأولى ضغط الأيثيلين إلى حوالى 250 ضغط جوى، ثم يضغط الأيثيلين فى الوحدة الثانية إلى ما بين 1200 - 2100 ضغط جوى، ويضخ بعد ذلك إلى وحدة المفاعل الوعائى. ويجب أن تكون درجة حرارة الأيثيلين المضغوط الداخلى إلى المفاعل مضبوطة، أى تتراوح ما بين 40 - 70°م⁵ حسب نوعية البوليمر المراد انتاجه، ونوع العامل المساعد المستخدم.

ب- وحدة المفاعل: المفاعلات المستخدمة لبلمرة الأيثيلين هى من نوع المفاعلات الوعائية Autoclave المزودة بمحرك كهربائى يقوم بتدوير محتويات المفاعل، لأن لسرعة المزج تأثير كبير على نوعية البوليمر الناتج. ويدخل الأيثيلين إلى المفاعل من عدة فتحات مصممة لهذا الغرض، ويضخ إلى المفاعل أيضاً محلول البادىء الذى يكون عادة مذاباً فى مذيب هيدروكربونى. ومن المعتاد إجراء تحاليل وفحوصات بشكل دورى على محاليل البادىء وذلك لمعرفة تركيز البادىء فى المحلول الهيدروكربونى. ويستخدم لهذا الغرض أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء وتتراوح درجة الحرارة داخل المفاعل ما بين 150 - 290°م⁵ ويعتمد ذلك على نوع البادىء المستخدم. ويجب أن تكون الحرارة مناسبة لتفكك البادىء المكون للجذور الحرة.

ج- وحدة تبريد نواتج البلمرة: بعد خروج مزيج التفاعل من وحدة المفاعلات يكون المزيج حاوياً على المونومير غير المتفاعل والبوليمر حيث يدخل المزيج إلى وحدة تبريد نواتج البلمرة. وتتألف هذه الوحدة من مبادلات حرارية تكون على هيئة أنابيب مزدوجة يجرى بينها الماء الذى يستخدم كوسيط للتبريد. وتعتبر وحدة

تبريد النواتج هامة جداً لأنها تقوم بمهمة السيطرة على درجة حرارة مزيج البلمرة، أى السيطرة على نسبة البلمرة الإضافية التى تحدث خارج المفاعل والتى تؤدي أحياناً إلى الأرتفاع المفاجئ فى درجة حرارة النواتج، وتعمل هذه بدورها على التحلل الحرارى الانفجارى للبولىمير. وتكون درجة حرارة مزيج البلمرة فى هذه الوحدة عادة أقل من 315م⁵.

د- وحدة الفصل: يتم فصل البولىمير المنصهر عن الأيثيلين غير المتفاعل فى منظومة عوازل الضغط العالى. وتبلغ النسبة الوزنية لغاز الأيثيلين غير المتفاعل حوالى 95% نسبة إلى الأيثيلين الكلى الداخلى إلى مفاعل البلمرة، إذ يعاد غاز الأيثيلين غير المتفاعل إلى وحدة التدوير حيث يبرد إلى درجة حرارة 40م⁵. ويتم فى هذه الوحدة فصل الدهون البرافينية ذات الوزن الجزيئى المنخفض حيث تجمع عادة فى وعاء عازل. ويضخ غاز الأيثيلين المدور بعد تنقيته من الشحوم إلى وحدة الضاغط الثانوية مباشرة دون أن يمر بوحدة الضاغط الأولية وذلك لأن ضغطة يكون عادة أعلى مما فى الضاغطات الأولية وبذلك يمتزج مع غاز الأيثيلين القادم من الضاغط الأولية.

هـ- وحدة البثق: بعد فصل مصهور البولىمير عن مزيج البلمرة يحقن إلى مصهور البولىمير الإضافات المختلفة التى تضاف إلى البولىمير بغرض تحسين بعض صفات الفيزيائية والميكانيكية. وتجرى هذه العملية فى خزان خاص يسمى خزان البثق. ويندفع البولىمير من خزان البثق إلى البائقات التى تحول المصهور إلى حبيبات ذات أحجام مختلفة، ثم تبرد هذه الحبيبات بالماء البارد، ثم ترشح وتجفف وتنقل بواسطة معدات نقل هوائية إلى خزانات الخلط، ثم إلى محطات التعبئة والتخزين.

الإضافات المستعملة مع البولى إيثيلين: يضاف إلى البولى إيثيلين أنواع عديدة من الإضافات بهدف تحسين أو إدخال بعض الخصائص المرغوبة فى البولىمير ومنها:

مضادات الأكسدة: تستخدم مضادات الأكسدة بغرض المحافظة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبولىمير مثل اللون ومعامل الأنسياب أثناء فترة التخزين، أو عند تصنيع البولىمير، أو أثناء استخدام النواتج المصنوعة من البولى إيثيلين وذلك لأن هذا

البوليمر يكون معرضاً للأكسدة ويعانى من التحلل الحرارى عند تعرضه للتسخين فى وجود الأوكسيجين أو الهواء الجوى أو الأوزون أو عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية . ، وأهم مضادات الأكسدة المستخدمة هنا هى داي بيوتيل ثلاثى -بارا كريسول . وتتراوح نسبة مضادات الأكسدة المستخدمة عادة بين (ج ل م 50 - 500) من البولى إيثيلين . ويمكن فى بعض الاستخدامات إضافة بعض مضادات الأكسدة الأخرى إضافة إلى المركب السابق مثل: داي لوريل ثيوداي بريوبيونات ، تراى (نونيل فينيل phenyl) فوسفيت .

عوامل مانعة للألتصاق: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض العوامل المانعة للألتصاق تمنع إلتصاق رقائق البولى إيثيلين مع بعضها ، ويستعمل لهذا الغرض نوع معين من السليكا وسليكات الكالسيوم .

عوامل أنزلاقية: تضاف بعض المركبات إلى البولى إيثيلين بغرض رفع درجة إنزلاق رقائق البولى إيثيلين على بعضها وتمنع الألتصاق بينها ، وتقلل الاحتكاك بين أسطح الرقائق الملامس لبعضها وبين أسطح الماكينات المستعملة فى التصنيع . وتبلغ نسبة هذه العوامل المضافة فى حدود 1 - 3 % من وزن البوليمر . ومن أهم عوامل الأنزلاق المستعملة هى أميدات الأحماض الدهنية ، أو مشتقات استرات الأحماض الدهنية لعوامل الأنزلاق وموانع الإلتصاق دور كبير فى تسهيل عملية بثق البوليمر عند تصنيعة إلى رقائق ، أو تحويل الرقائق إلى أكياس بلاستيكية ، أو عند استخدام رقائق البولى إيثيلين فى التغليف .

عوامل مانعة للشحنات المستقرة: تعمل إضافة بعض المركبات إلى البولى إيثيلين على خفض تكون الشحنات المستقرة على أسطح الرقائق والبضائع المنتجة من البولى إيثيلين ، وبذلك تمنع تراكم الأوساخ والغبار على هذه المنتجات ، تعتبر هذه الخاصية هامة جداً عند تغليف المواد الغذائية . وأهم المركبات المستخدمة لهذا الغرض هى مشتقات الأيثوكسى للأمينات الدهنية والتى تنتج عادة من تفاعل مول واحد من الأمينات الدهنية المستحصل عليها من زيت الحوت أو زيت بذور جوز الهند مع مولين من أوكسيد الأيثيلين .

المواد الملونة: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض المواد الملونة، على سبيل المثال، يضاف أسود الكربون ليكون بمثابة صبغة سوداء، وقد تضاف أنواع من الصبغات الأخرى بهدف الحصول على بوليمر أو منتج ذو لون مناسب. ولأستخدام أسود الكربون أهمية خاصة جداً حيث يقوم بمنع تأثير الأشعة فوق بنفسجية على البوليمر بالإضافة إلى تلويته. وقد يكون لكمية الإضافات الزائدة تأثير سلبى على مواصفات وخصائص البولى إيثيلين، فعند إضافة زيادة من موانع الالتصاق تؤدي إلى ظهور بقع شاحبة تسمى pin point gel على الأفلام أو الرقائق المنتجة منه. وعند إضافة زيادة من عوامل الأنزلاق تؤدي إلى الإفراط فى إنزلاق المنتج النهائى بحيث يصعب تكديس مجموعة من الأكياس مثلاً على بعضها، أو تؤدي إلى أنزلاق العلب المغلفة برقائق البولى إيثيلين المرتبة على بعضها فى المخازن، كما تؤدي إلى صعوبات عند لحام أطراف رقائق البولى إيثيلين فى صناعة الأكياس من البولى إيثيلين، أو عند الطباعة على هذه الرقائق. وينبغى مراعاة النقاط التالية عند اختيار الإضافات:

أن تكون عديمة اللون والرائحة - أن يكون تجانسها جيد مع البولى إيثيلين - أن لا تتفاعل مع المواد المضافة مع بعضها - أن تكون رخيصة الثمن - غير سامة.

الصفات الفيزيائية لبولى إيثيلين منخفض الكثافة؛

تتراوح نسبة التبلور ما بين 50 - 60 % - وتتراوح كثافته ما بين 0.91، - 0.94 جم/سم³ يذوب فى المذيبات العضوية فوق 100 م⁵ ولكن ليس هناك أى مذيب معروف يذيب البولى إيثيلين عند درجة حرارة الغرفة - يمتاز بالعزل الكهربى العالى جداً ويعتبر ثانى بوليمر بعد البولى تترافلور وإيثيلين (التفلون) فى صفات العزل الكهربى - عند تشكيلة فى صورة الأفلام الرقيقة يكون البولى إيثيلين شفافاً، ولكن فى صورة الأفلام السمكية يكون نصف شفافاً.

الصفات الكيميائية للبولى إيثيلين منخفض الكثافة:

يعتبر البولى إيثيلين من البوليمرات الخاملة كيميائياً ولا يتفاعل أو يذوب مع أى مادة كيميائية عند درجة حرارة الغرفة، ولكنه ينتفخ قليلاً بمذيبات مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون عند درجة حرارة منخفضة، ويزوب تماماً عند درجة حرارة تقترب من درجة انصهاره من مذيبات تراى كلور وبنزين، ديكاهيدروونفثالين، زيلين.

إستخدامات البولى إيثيلين منخفض الكثافة:

إنتاج الأغلفة والأفلام البلاستيكية: يصل السمك إلى ما بين (0.001 - 0.005) بوصة ويستخدم حوالى 70 % من البولى إيثيلين المنخفض الكثافة الذى ينتج فى عمل الأغلفة والأفلام فى صناعة الأكياس والبلاستيك. وتمتاز أفلام البولى إيثيلين المنخفض الكثافة بأنها خفيفة لأن كثافتها منخفضة، وهى مطاطة بعض الشيء ولها درجة مقاومة كبيرة ضد القطع وضد الرطوبة والكيماويات، وتستخدم الأغلفة البلاستيكية فى تغطية الصوبات الزراعية وستائر الحمامات والمفارش. كما يتم إنتاج مصنوعات مثل لعب الأطفال بالحقن، وتغليف الأسلاك الكهربائية ذات خصائص العزل الكهربى العالى وخصوصاً فى الترددات العالية، كما يستخدم فى أغراض التغطية على قاعدة ورقية أو قاعدة من النسيج. وتتم التغطية من مصهور البوليمر أو من محلول ساخن لة فى مذيب عضوى، كما يستخدم فى تغطية الكثير من الأشكال المعدنية كما يحدث فى إنتاج شماعات الملابس وحوامل الأطباق وغيرها. كما يدخل فى صناعة القوارير والبرطمانات بطريقة الصب بالنفخ.

ثانياً: البولى إيثيلين عالى الكثافة: High Density Polyethylene (HDPE)

يحضر هذا البوليمر من بلمرة غاز الأيثيلين وهو بوليمر خطى يمتاز بأن سلسلة جزيئاته خالية تقريباً من التفرعات الجانبية الكبيرة، ولهذا فإن البوليمر لة درجة تبلور عالية مما يتسبب فى زيادة درجة كثافة البوليمر وارتفاع درجة حرارة انصهاره.

الطريقة التقليدية لزيجلر - ناتا: استخدم زيجلر عوامل مساعدة منخفضة الإنتاجية وذات فعالية قليلة أى بحدود 1500 جرام من البوليمر لكل جرام من العامل المساعد وهو

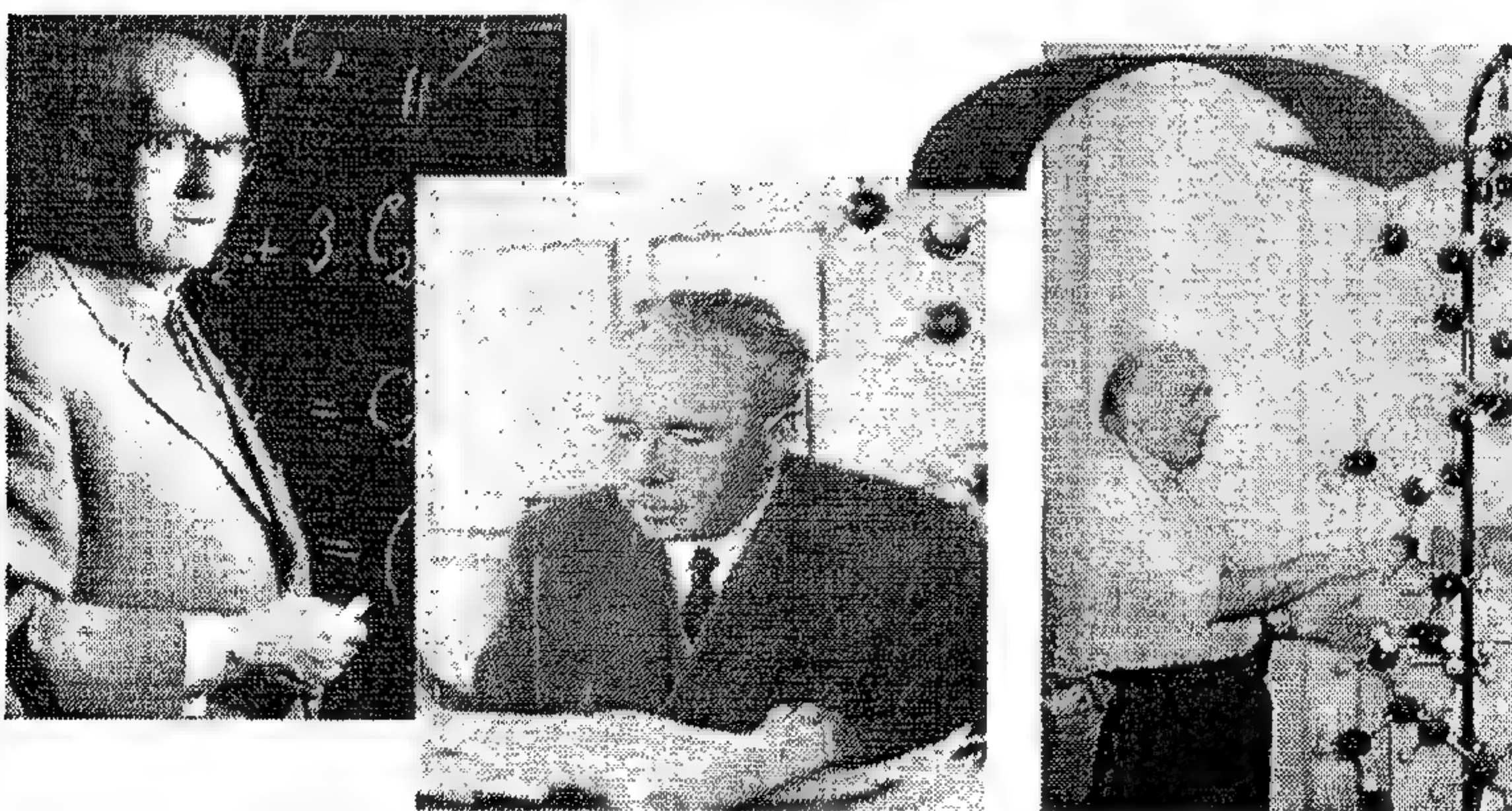
لذلك فإن البوليمر المنتج باستخدام هذه العوامل المساعدة يكون عادة ملوثاً ببقايا العامل المساعد، ولذلك يجب فصلها عن البوليمر لأنها تؤثر على ثباتة الحرارى وثباتة الضوئى، كما تؤدي إلى تلويثة أثناء عملية تصنيعة وبالتالي يجب ألا يزيد تركيزها فى البوليمر عن عشرين جزءاً لكل مليون جزء من البوليمر. وللتخلص من بقايا العامل المساعد تتبع إحدى الطرق التالية:

أ- يستخلص العامل المساعد من البوليمر باستخدام مذيب مناسب للعامل المساعد لا يذوب فيه البوليمر، إذ يفصل البوليمر عن المذيب إما بواسطة الترشيح، أو باستخدام أجهزة الطرد المركزى *centrifuges*. ومن المذيبات المألوفة لهذا الغرض الكحولات التى تذيب العامل المساعد وترسب البوليمر بغرض فصله عن محلول العامل المساعد.

ب- يذوب البوليمر فى مذيب غير صالح لأذابة العامل المساعد، ثم يفصل العامل المساعد عن محلول البوليمر بواسطة الترشيح أو باستخدام أجهزة الطرد المركزى (النابذات) *centrifuges*.

ج- يذوب البوليمر والعامل المساعد فى مذيب مناسب، ثم يفصل العامل المساعد من محلول البوليمر بواسطة الاستخلاص *Extraction*.

Ziegler and Natta

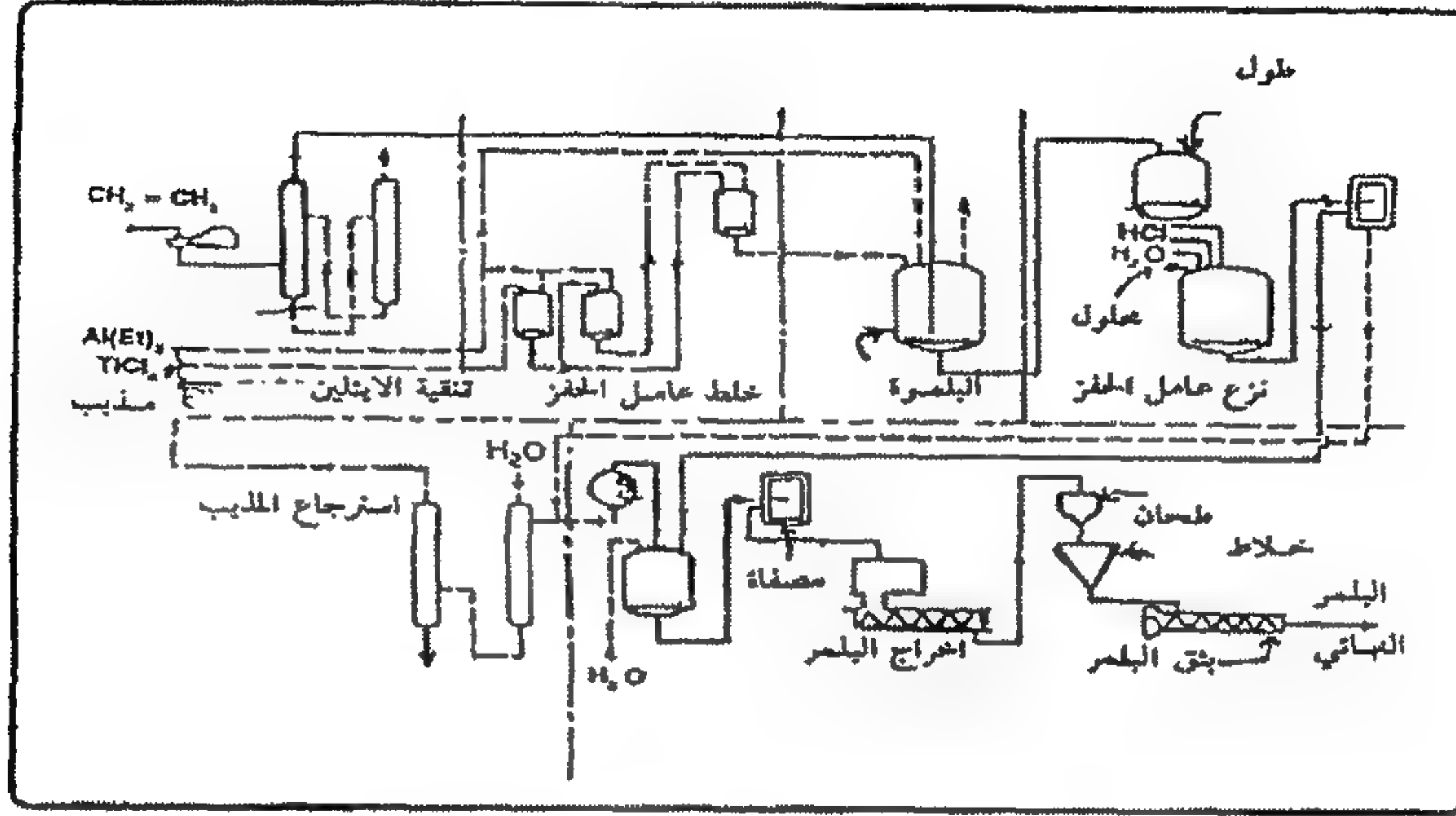


شكل (124) صورة لعلماء الكيمياء زيغلر وناتا

تحضير البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة زيجلر- ناتا فى المحاليل المطورة؛

يحضر البولى إيثيلين عالى الكثافة من بلمرة غاز الأيثيلين فى وجود عامل الحفز غير

المتجانس (زيجلر- ناتا) فى مفاعل المعلق Slurry reactor



شكل رقم (125) إنتاج البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة زيجلر - ناتا.

وتتم البلمرة بإذابة الأيثيلين فى مذيب عضوى مثل الهبتان العادى ، ثم يضخ هذا المحلول إلى مفاعل البلمرة الذى يحتوى على خليط العامل الحفز على شكل معلق slurry . ويسخن خليط التفاعل إلى درجة أقصاها 120 م⁵ وتحت ضغط يتراوح ما بين (5 - 30 ضغط جوى) وبعدها يبطل تأثير عامل الحفز بإدخال الماء . ويفصل الأيثيلين غير المتفاعل وجزء من المذيب فى خزان خاص ، ثم يعاد الأيثيلين غير المتفاعل والمذيب إلى المفاعل ، ويفصل المذيب عن البوليمر المصهور على شكل معلق من المذيب بالترشيح فى خزان آخر ويعاد إلى المفاعل مرة ثانية . أما مصهور البولى إيثيلين فيثق رأساً إلى حبيبات باستخدام ماكينات بثق خاصة بهذا الغرض ، ثم تغسل وتجفف الحبيبات البلاستيكية من المذيب بواسطة أجهزة تجفيف خاصة قبل أن تخزن . ويجب تقطير واسترجاع المذيب واستخدامه مرة أخرى .

طريقة زيجلر- ناتا المطورة لإنتاج البولى إيثيلين العالى الكثافة؛

ظهرت هذه الطريقة نتيجة البحوث المستفيضة التى قامت بها مراكز الأبحاث وتضمنت اكتشاف عوامل مساعدة جديدة ذات فعالية عالية سميت بالجيل الثانى للعوامل المساعد لزيجلر - ناتا . ويمكن تصنيف هذه العوامل المساعدة كالآتى:

أ- الصنف الأول: عوامل مساعدة تشمل على مركبات التيتانيوم الثلاثي الارتباط والغير مسند.

ب- الصنف الثاني: عوامل مساعدة تشمل على مركبات الكروم مع ألكيلات الفلزات.
ج- الصنف الثالث: عوامل مساعدة تشمل على تفاعلات مركبات الماغنسيوم مع مركبات الفلزات الانتقالية. ويتضمن هذا الصنف أربعة أنواع من العوامل المساعدة:

1 - العوامل المساعدة المعتمدة على تفاعلات الماغنسيوم التي تحتوى على مجموعات الهيدروكسيل مع هاليدات الفلزات الانتقالية وهذه عبارة عن عوامل مساعدة مسندة.

2 - العوامل المساعدة المعتمدة على تفاعلات الكوكسيدات الماغنسيوم مع هاليدات الفلزات الانتقالية.

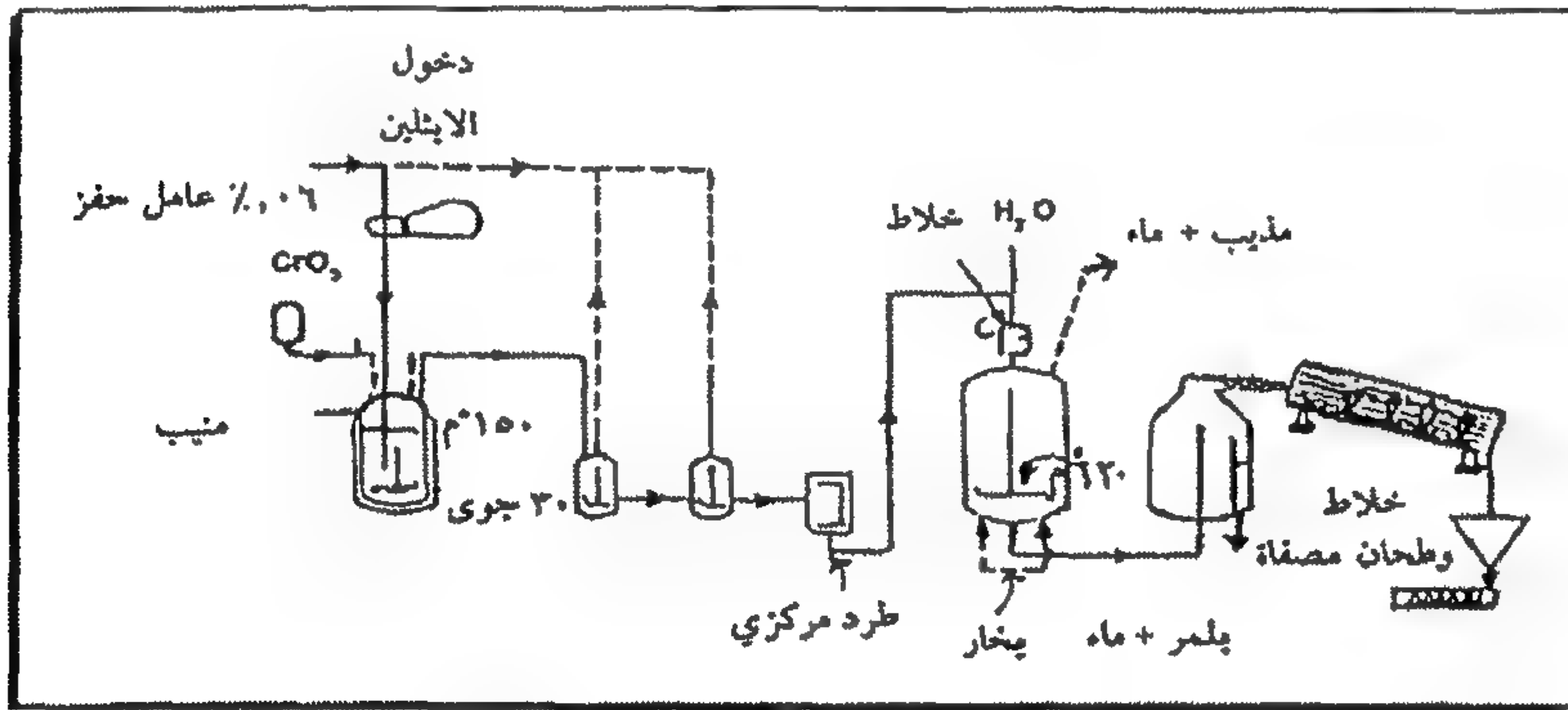
3 - العوامل المساعدة المعتمدة على تفاعلات الكيلات الماغنسيوم مع مركبات التيتانيوم.

وتتميز الطريقة الحديثة بعدم وجود مراحل استخلاص العامل المساعد أو مراحل للتنقية مما يؤدي إلى خفض تكلفة رأس المال ، وخفض تكاليف الإنتاج . ويوجد طريقتان من الطرق الإنتاجية لبلمرة الأيثيلين طبقاً لطريقة زيغلر - ناتا المطورة .

أ- طريقة الدقائق العالقة المطورة: يضخ الأيثيلين وكميات قليلة من الهيدروجين الذي يسلك كعامل منظم للوزن الجزيئي للبولىمر بصورة مستمرة إلى مفاعل البلمرة ، الذي يحتوى على العامل المساعد والمذيب والكومونومير comonomer فى درجات حرارة تتراوح ما بين 80-100 م⁵ وتحت ضغط قدرة 10 ضغط جوى . يفصل البولىمر عن المحلول بواسطة أجهزة الطرد المركزى (فى الطريقة المتبعة بشركة هوكست) ، وبواسطة الفصل بالبخار (فى طريقة شركة سولفية) ، أو بواسطة البخار ثم بواسطة الهواء الساخن (طريقة هوكست) ، بينما يجفف البولىمر فى طريقة سولفية بواسطة الهواء الساخن . وتتطلب طريقة سولفية وجود مرحلة لتنقية وتجفيف المذيب قبل إرجاعه إلى المفاعل ، بينما لا تتطلب طريقة هوكست مثل هذه المرحلة ، بل يرجع المذيب رأساً من أجهزة الطرد المركزى إلى المفاعل بدون أى تنقية وبذلك تقل التكلفة الكلية لطريقة شركة هوكست الإنتاجية .

تحضير البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة فيليبس:

تشبه هذه الطريقة اسلوب (زيجلر - ناتا) ولكنها تستخدم عامل حفز مختلف يتكون من ثالث أوكسيد الكروم CrO_3 المستند على الألومينا Al_2O_3 والبوليمر يتبع نظام المحلول غير المتجانس نظراً لعدم ذوبان عامل الحفز فى وسط التفاعل. ويكون هذا العامل المساعد فعال جداً بعد تنشيطه وذلك بتسخينه مع الهواء إلى درجة حرارة تبلغ $850^\circ C$. وتتراوح الإنتاجية ما بين 500 - 50000 كجم لكل جرام من العامل المساعد. وتتراوح الوزن الجزئى للبوليمر المحضر بهذه الطريقة ما بين 20,000 - 100,000

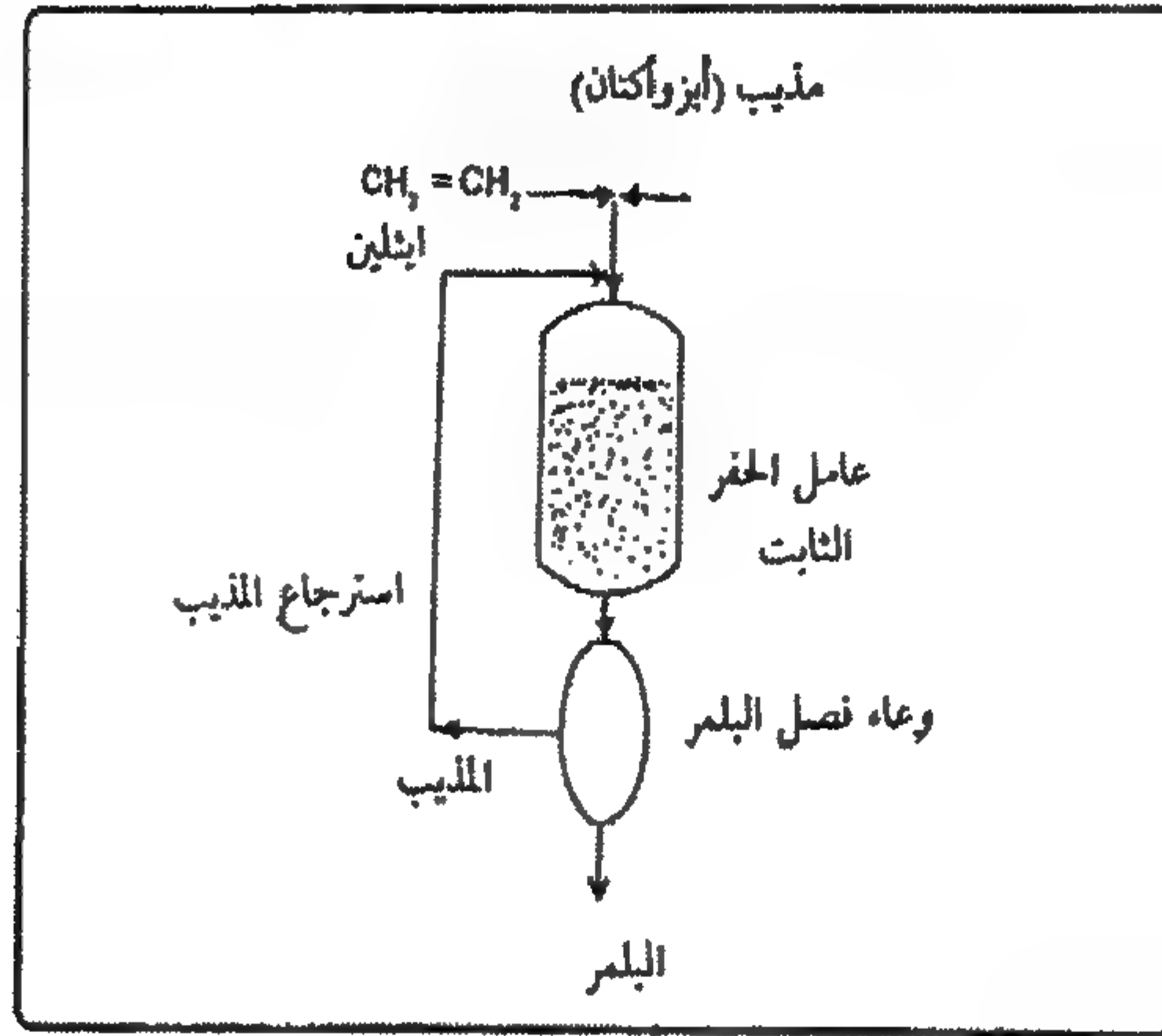


شكل رقم (126) إنتاج البولى إيثيلين عالى الكثافة بطريقة فيليبس.

ويوجد نوعان من المفاعلات المستخدمة:

أ- مفاعل عامل الحفز الثابت: Fixed Bed Reactor

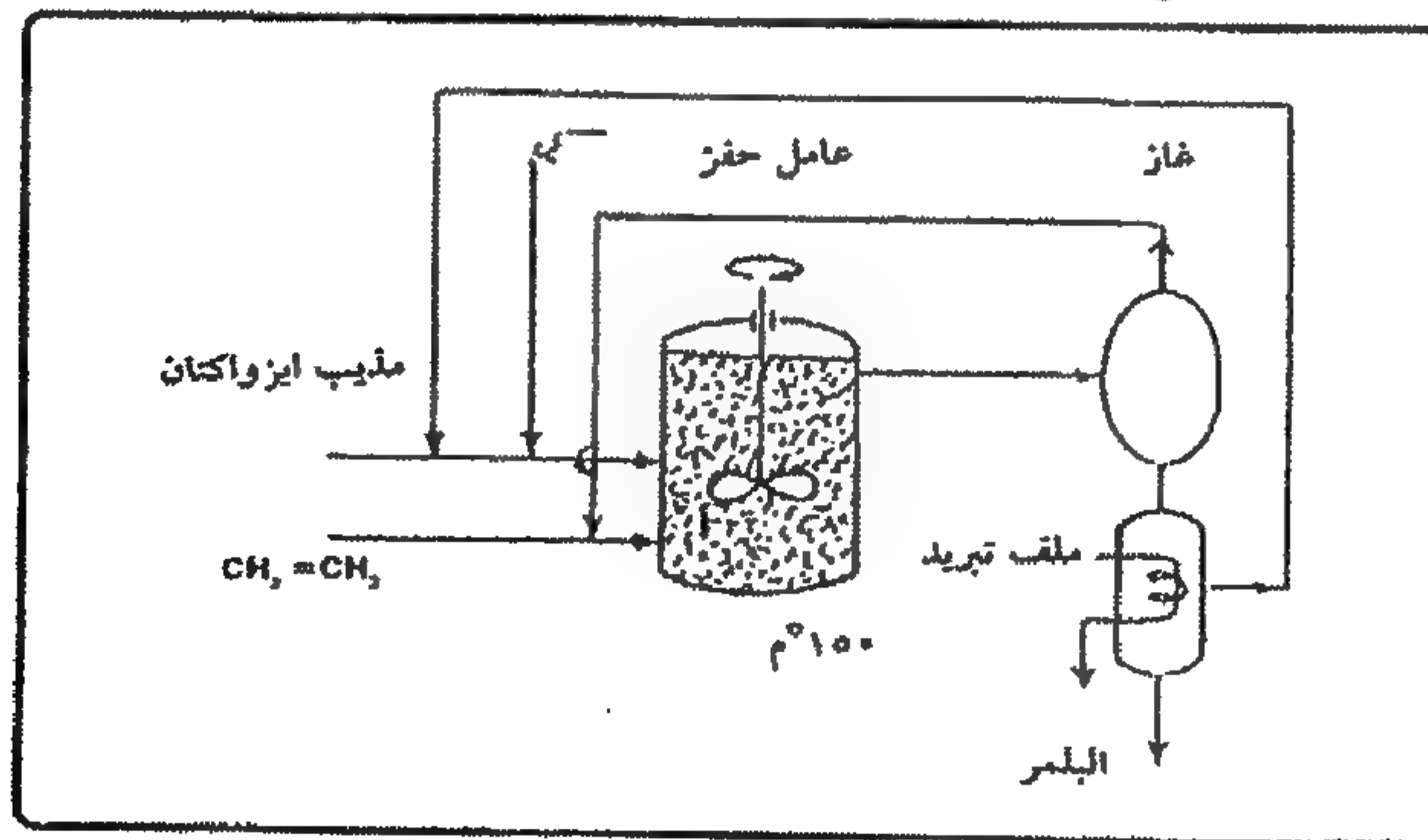
يجرى فى هذا المفاعل إذابة الأيثيلين فى سائل هيدروكربونى (أيزوأوكتان Isoo-tane) لعمل محلول مخفف من الأيثيلين (2 - 4 %) ويمر هذا المحلول على عامل الحفز فى صورة ثابتة فى وعاء التفاعل والمسخن عند درجة حرارة (150 - 180 $^\circ C$) وتحت ضغط قدرة (20 - 40 ضغط جوى). ويتحول المونومير إلى بوليمر خلال مرورة على عامل الحفز الثابت بعد فترة انتظار أكثر من ساعة، يستخرج بعدها محلول البوليمر من أسفل وعاء التفاعل، ثم يفصل المذيب ويسترجع عامل الحفز المختلط ويسترجع. واسترجاع عامل الحفز مهم لنقاوة البوليمر



شكل رقم (127) مفاعل عامل الحفز الثابت.

ب - مفاعل عامل الحفز المعلق : Slurry Reactor

يشبه مفاعل عامل الحفز المعلق ذلك المفاعل الذي يتم فيه استخدام عامل الحفز (زيجلر-ناتا). ويتم في هذا المفاعل إذابة الأيثيلين في مذيب هيدروكربوني (أيزوأوكتان) ثم يخلط المحلول مع مسحوق عامل الحفز (أكسيد الكروم على الألومينا) عند درجة حرارة أقل من 150 م° في مفاعل المعلق (درجة الحرارة المنخفضة لتساعد على ذوبان البوليمر الناتج في المذيب) ويبقى عامل الحفز معلقاً في وسط التفاعل باستمرار التقليل. وتتم العملية تحت ضغط يتراوح ما بين (20 - 40 ضغط جوى). ويتكون البوليمر على شكل معلق من الحبيبات التي لا تذوب في المذيب. ويستمر إضافة المونومير في محلوله حتى يغلي قوام المعلق ثم تتوقف العملية ويفصل البوليمر ويغسل من معلقة في المذيب بالترشيح ويغسل ويجفف. ويجب استرجاع المذيب واسترجاع عامل الحفز.



شكل رقم (128) مفاعل المعلق

كيمياء العوامل المساعدة المستخدمة في تكنولوجيا فيليبس :

أكتشف هوكان في مختبرات شركة فيليبس قابلية أكاسيد الكروم المستندة على السليكا، أو على سليكا ألومينا لبلمرة الأيثيلين والبروبيلين تحت ضغوط جوية منخفضة. وتحضر هذه العوامل المساعدة بتشبييع السليكا أو السليكا ألومينا بالمحلول المائي لمركبات الكروم، مثل ثالث أكسيد الكروميوم CrO_3 ثم تجفف السليكا المشبعة بمحلول مركبات الكروم، ثم ينشط العامل المساعد وذلك بتسخينه مع الهواء في درجات حرارة تتراوح ما بين 400 - 1000 م⁵ لعدة ساعات، ثم يخزن العامل المساعد المنشط تحت النيتروجين الجاف. عند مرحلة التنشيط يتحول حوالي 5،0 - 5 % من وزن العامل المساعد إلى ثالث أكسيد الكروم CrO_3 . ولقد أثبتت الدراسات العملية بأن السليكا في العامل المساعد ليست فقط مادة حاملة أو سائدة دائماً، وإنما تعمل أيضاً على تثبيت ثالث أكسيد الكروم عند درجة حرارة التنشيط. ومن المعروف أن ثالث أكسيد الكروم يتحول عند درجات الحرارة الأعلى من 400 م⁵ إلى Cr_2O_3 . وتتحول نسبة كبيرة من مركبات الكروم المحملة على السليكا إلى Cr_2O_3 عند التنشيط عندما يكون تركيز الكروم أعلى من 5% من وزن العامل المساعد. وتعزى هذه الظاهرة إلى تراكم ثالث أكسيد الكروم على المادة السائدة. كما وجد أيضاً أن ثالث أكسيد الكروم أو أكاسيد الكروم الأخرى ليس لها القدرة على بلمرة الأيثيلين بدون تحميلها على السليكا وتنشيط العامل المساعد بالطريقة السابقة. وقد وجد أيضاً بأن مزيج أكاسيد الكروم والسليكا الجافة والمسخنة في درجات حرارة عالية غير قادرة على بلمرة الأيثيلين ما لم ينشط المزيج في الهواء وعند درجة حرارة التنشيط المناسبة، وبالتالي فعند تسخين مزيج من ثالث أكسيد الكروم والسليكا في الهواء إلى درجات حرارة أعلى من درجة أنصهار ثالث أكسيد الكروم (حوالي 197 م⁵) على سطح السليكا يتغير لون العامل المساعد إلى اللون البرتقالي. وعند تسخين العامل المساعد إلى درجات حرارة أعلى من 200 م⁵ في الهواء الساخن وتبريدة تحت النيتروجين الجاف يصبح العامل المساعد الناتج نشطاً وفعالاً وله قابلية عظيمة لبلمرة الأيثيلين.

طرق فيليبس الإنتاجية لبلمرة الأيثيلين:

تجرى بلمرة الأيثيلين طبقاً لتكنولوجيا فيليبس فى الطور العالق (الدقائق العالقة) وهى تتضمن عدة طرق تعرضت للتطوير حيث تعمل بنسبة تحويل تقرب من 90 % نسبة إلى الأيثيلين الداخلى إلى المفاعل. ونظراً لضالة كمية العامل المساعد المتبقى مع البوليمر نتيجة للأنتاجية العالية للعامل المساعد، والتى لا تؤثر على مواصفات البوليمر الفيزيائية وثباته الحرارى، لذلك لا تحتاج هذه التكنولوجيا بهذه الطريقة إلى مرحلة لفصل العامل المساعد عن البوليمر. وتجرى هذه البلمرة عادة فى سوائى هيدروكربونية لا تعمل على إذابة البوليمر عند ظروف البلمرة مثل الأيزوبيوتان أو الهكسان أو البنتان. وتتطلب هذه الطريقة استخدام غاز الأيثيلين عالى النقاوة، وكذلك الحال بالنسبة للسوائى الهيدروكربونية والغازات الأخرى الداخلة فى المفاعل. ولقد أثبتت الدراسات التجريبية أن تراكيز قليلة جداً تصل إلى مابين 1 - 5 جزء لكل مليون جزء من المواد الداخلة إلى المفاعل من بعض الشوائب مثل الأوكسيجين أو بخار الماء أو أول أوكسيد الكربون أو ثانى أوكسيد الكربون أو الهالوجينات أو الكحولات أو المركبات الكبريتية، أو المركبات المستقطبة التى تحتوى على الكلور أو السيانيد، أو الأثيرات، تسمم العامل المساعد وتفقد فعالية. ومن الناحية العملية يضخ العامل المساعد الموجود عادة فى شكل عالق فى المذيب الهيدروكربونى، والأيثيلين النقى والهكسين-1 المستخدم كمونومير، والهيدروجين الذى يستخدم كمنظم للوزن الجزيئى إلى مفاعل البلمرة حيث تتم بلمرة الأيثيلين عند درجات حرارية تتراوح مابين 100 - 108 م° وتحت ضغط قدرة 42 ضغط جوى ويكون البولى إيثيلين الناتج على هيئة عالق. ويبلغ تركيز البوليمر فى المفاعل حوالى 32 - 35 % بعد خروج عالق البوليمر من المفاعل بواسطة مايسمى بأقدام التركيد، ثم يمرر إلى خزان خاص يسمى Flash chamber بغرض فصل الأيثيلين غير المتفاعل والمذيب من دقائق البوليمر حتى يمكن إعادة استخدامها. يجفف البوليمر الناتج ثم يحول إلى أجهزة البثق وتضاف إليه بعض المثبتات وبقية الإضافات، ثم يجرى بثقة إلى حبيبات بلاستيكية جاهزة للتخزين أو التصنيع.

تكنولوجيا بلمرة الأيثيلين في الطور الغازي:

تستخدم العوامل المساعدة المحتوية على مركبات الكروم المحملة على السليكا في بلمرة الأيثيلين في الطور الغازي. ولا تحتاج هذه الطريقة لأي مذيب، وبالتالي تقل التكلفة عن الطرق الأخرى بنسبة 15%. وتتم بلمرة الأيثيلين في مفاعلات خاصة تسمى بالمفاعلات ذات الطبقة المسالة fluidised bed reactor تحت ضغط يبلغ حوالي 20 ضغطاً جويّاً وعند درجات حرارة تتراوح ما بين 80 – 105 م⁵ وذلك اعتماداً على نوعية البوليمر المطلوب صناعته. وتبلغ نسبة التحويل لكل دورة في المفاعل حوالي 2 – 3% من الأيثيلين الداخل إلى المفاعل ويبلغ زمن البقاء كل دقيقة في المفاعل حوالي 3-5 ساعات باستمرار، ويبلغ قطر هذه الدقائق حوالي 500 ميكرون. ثم يسحب البوليمر من المفاعل باستمرار ويفصل الأيثيلين المتبقى بواسطة النيتروجين الساخن ويرجع غاز الأيثيلين بعد تنقيته إلى المفاعل.

تأثير ظروف البلمرة على المواصفات الأساسية للبوليمر:

وجد بأن الوزن الجزيئي للبوليمر يزداد إلى أن يصل حدة الأقصى، بإزدياد الضغط عند البلمرة. كما وجد أن معدل الوزن الجزيئي للبولي إيثيلين يزداد مع إنخفاض درجة حرارة البلمرة. كما ثبت عملياً وتجريبياً أن الوزن الجزيئي للبوليمر يعتمد اعتماداً كبيراً على درجة حرارة تنشيط العامل المساعد، أي أعلى من الحدود المثلى 400 – 850 م⁵ حيث يكبر معدل الوزن الجزيئي للبوليمر عند استخدام عامل مساعد منشط في درجة حرارة 500 م⁵ بحوالي 3،5 مرة عن الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر باستخدام نفس العامل المساعد، ولكن منشط في درجة حرارة 1500 م⁵ ويعتقد بأن لمجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح السليكا تأثير كبير في رفع الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج. ومن ناحية أخرى وجد بأن لتركيز الكروم على سطح السليكا تأثير كبير على معدل الوزن الجزيئي للبوليمر، وقد وجد بأن الوزن الجزيئي يزداد بنسبة 40% عند تقليل تركيز الكروم على السليكا من 0.75 – 0.001 %، كما لوحظ أيضاً بأن الوزن الجزيئي للبوليمر ينخفض في وجود الهيدروجين أو الألفا- أوليفينات -olefins ولهذا السبب يستخدم الهيدروجين بغرض السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر. ويمكن السيطرة على أهم المواصفات الأساسية للبوليمر كما يلي:

- 1 - السيطرة على الوزن الجزيئي للبولىمر من خلال تغير تركيز الهيدروجين فى المفاعل، والسيطرة على درجة حرارة البلمرة، وحسب نوعية وطبيعة العامل المساعد ودرجة حرارة تنشيطه.
- 2 - السيطرة على توزيع الوزن الجزيئي للبولىمر، وذلك بالاعتماد على نوعية العامل المساعد المستخدم وطريقة تحضيره.
- 3 - السيطرة على كثافة البولىمر ومقاومة البولىمر للتشقق بسبب تعرضه لظروف بيئية قاسية، وذلك باستخدام وانتقاء كوبولىمر مناسب من صنف ألفا أولفين وتغير تركيزه عند البلمرة.
- 4 - تحديد ودراسة الظروف التجريبية للبلمرة وذلك باستخدام مفاعلات تجريبية، ثم استخدام مفاعلات شبة إنتاجية، ثم يجرى تجربة هذه الظروف فى الوحدات الإنتاجية.

خواص البولى إيثيلين عالى الكثافة:

تصل درجة التبلور إلى 90 % - سلسلة البولىمر خطية على معظم طولها وتحتوى على تفرعات جانبية قليلة- تصل درجة الانصهار إلى 135م⁵ - تتراوح الكثافة ما بين (0.95 - 0.97 جم/سم³) - يتميز بدرجة صلابة أكبر من درجة صلابة البولى إيثيلين المنخفض الكثافة - لة نفس درجة المقاومة للكيماويات مثل البولى إيثيلين العادى- أكثر مقاومة لنفاذ الأبخرة والغازات.

جدول (41)

بعض الخواص الميكانيكية للبولى إيثيلين العالى الكثافة المتوى بواسطة الألياف الزجاجية				
النسبة المئوية الوزنية للألياف الزجاجية المضافة (%)				الخواص
٣٠	٢٠	١٠	٠	
٦٩.٨	٦٠.٨	٥١.٨	٢٥.٥	قوة الشد Tensile $\times 10^6$ strength
٨٤.٧	٦٧.٢	٤٤.٢	٢٠.٧	نيوتن / م ² (N/m ²)
٥٤.٧	٤٠.٢	٢٤.٢	٨.٦	قوى اللوى Flexural strength
				(نيوتن / م ²) $\times 10^6$
				معامل اللوى Flexural modulus
١٢٠	١٢٩	١١٦	٧١	نيوتن / م ² $\times 10^8$
				درجة حرارة التشوه تحت قوة
١.٧	٢.٨	٤.٠	١٨.١	١٠ - ١ نيوتن / م ²
				قوة التصادم Impact strength
				(متاسة بواسطة الصخرة الساقطة)
				(نيوتن . متر)

تأثير المواصفات الأساسية للبولىمير على خواصه الفيزيائية:

المواصفات الأساسية للبولى إيثيلين هى التى تحدد خواصه الفيزيائية وطبيعة مصهوره وظروف تصنيعة. وتعتمد كثافة البولىمير، على سبيل المثال، على عدد التفرعات الجانبية فى سلسلة البولىمير وطول هذه التفرعات، وكذلك الحال بالنسبة لكثافة البولىمير ودرجة تبلورة، كما أن زيادة عدد التفرعات الجانبية تقلل من كثافة البولىمير ودرجة تبلورة. ولكثافة البولىمير تأثير كبير على خواص البولىمير الميكانيكية والحرارية. ومن الملاحظ أن زيادة كثافة البولىمير تؤدى إلى تحسن خواص البولىمير الميكانيكية مثل المتانة وقوة الشد ودرجة تلين البولىمير. وزيادة الكثافة من ناحية أخرى تؤدى إلى النقصان فى استطالة البولىمير ونقصان فى مقاومة التصادم. ومن الخصائص الأخرى الهامة للبولىمير معامل السيولة، الذى يعتبر دالة للوزن الجزيئى للبولىمير حيث يقل معامل السيولة مع زيادة الوزن الجزيئى للبولىمير. كما يعبر معامل السيولة كذلك على لزوجة مصهور البولىمير، وبالتالي يقل معامل السيولة كلما ازدادت لزوجة مصهور البولىمير. وتتغير بعض خواص البولىمير الميكانيكية مع تغير معامل السيولة وتؤدى إلى زيادة صلادة البولىمير، كما تؤدى إلى زيادة مقاومة للتشقق تحت تأثير الأجهاد، وإلى زيادة مرونة المصهور من ناحية أخرى، كما أن معامل السيولة تؤدى إلى سهولة تصنيع البولىمير. وتعتمد خواص البولىمير الفيزيائية والميكانيكية أيضاً على توزيع الوزن الجزيئى للبولىمير، وعندما يكون البولىمير ذو وزن جزيئى ضيق الانتشار يؤدى ذلك إلى زيادة المقاومة للصدمات وزيادة نسبة الاستطالة عند الشد، غير أنه عندما يكون للبولىمير وزن جزيئى واسع التوزيع يكون أكثر عرضة للأنسياب ويكون تصنيعة أسهل وله مقاومة أعلى مقاومة للتشقق تحت تأثير الأجهاد ويكون مصهوره أكثر مرونة وذات قوة التواء أعلى، كما أن لمعظم خصائص البولىمير الأساسية تأثير بليغ على الصفات التصنيعية للبولىمير.

جدول رقم (42)

المواصفات الضرورية	الاستخدامات
بوليمر ذو وزن جزيئي عالى	صناعة الأنابيب
بوليمر ذو وزن جزيئي عالى جداً	الأجزاء القوية جداً فى بعض الماكينات
بوليمر ذو وزن جزيئي واسع الانتشار	الجراكن والعبوات وكعوازل للأسلاك
بوليمر ذو وزن جزيئي ضيق الانتشار.	طلاء الورق وصناعة الأجزاء ذات القدرة على الألتواء.
بوليمر ذو تفرعات قصيرة.	مقاومة التشقق بتأثير الظروف البيئية.
بوليمر ذو تفرعات طويلة.	استخدامات تستوجب أن تكون مرونة مصهور البوليمر عالية.
درجة معينة من التشابك.	عوازل للأسلاك والمنتجات المصنوعة بالقلوبة الدورانية.
درجة عالية من البلورة.	استخدامات تحتاج إلى الصلابة والمتانة وقليلة النفاذية للغازات.

المواصفات الأساسية للبولى إيثيلين العالى الكثافة والسيطرة النوعية؛

يوجد العديد من المواصفات للبولى إيثيلين التى تحدد صلاحية استعماله لغرض معين منها
فيزيائية وكيميائية وميكانيكية، إلا أن هناك ثلاثة مواصفات أساسية يعتمد عليها لتحديد
نوعية البولى إيثيلين وهى: الكثافة- معامل السيولة- توزيع الوزن الجزيئى .
وتعتبر كل صفة من هذه الصفات الثلاثة دالة للعديد من الصفات الأخرى المعتمدة
عليها بشكل مباشر أو غير مباشر .

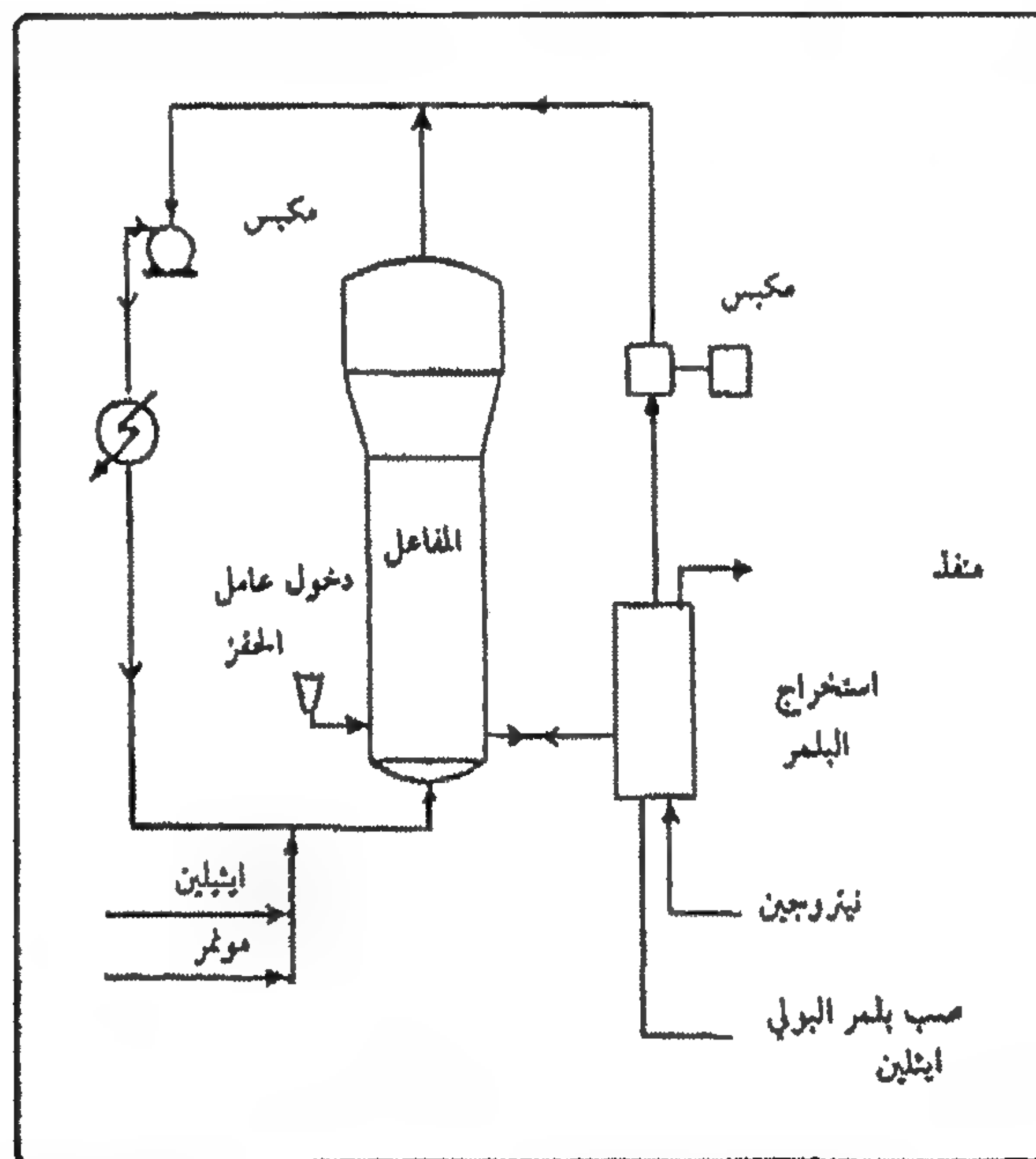
الاستخدامات الصناعية للبولى إيثيلين عالى الكثافة؛

يستخدم فى إنتاج القوارير والزجاجات والجالونات والأوعية الأخرى فى عمليات
التشكيل بالنفخ، كما يستخدم فى عمليات التشكيل بالحقن، وفى إنتاج أنابيب العزل الكهربى
وأغراض التغطية، وإنتاج الأكياس القوية والأفلام والأدوات الزراعية والصناعية
وغيرها .

ثالثاً: البولى إيثيلين الخطى المنخفض الكثافة؛ Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)

يعتبر البولى إيثيلين المنخفض الكثافة من البولى إيثيلين الهامة صناعياً وينتج صناعياً على
مقياس ضخم جداً فى العديد من المجمعات البتروكيمياوية فى جميع أنحاء العالم . وتجرى
بلمرة الأيثيلين لإنتاج هذا النوع من البولى إيثيلين عند ضغوط تتراوح ما بين 1000 -

3400 ضغط جوى وعند درجات حرارية تتراوح ما بين 100 - 200 م⁵ بإستعمال بادئات مكونة للجذور الحرة مثل البيروكسيدات أو غيرها من البادئات. تجمع خواص هذا النوع بين خواص البولى إيثيلين منخفض الكثافة المتفرع وبين خواص البولى إيثيلين عالى الكثافة. ويجب أن يكون غاز الأيثيلين المناسب لإنتاج هذا النوع من البوليمر بدرجة عالية من النقاوة ، ويجب أن يكون خالياً من الأستيلين. ولقد طورت فى السبعينيات من القرن الماضى طريقة جديدة لبلورة الأيثيلين إلى البولى إيثيلين المنخفض الكثافة بإستعمال عوامل تحتوى على المركبات العضوية الفلزية.



شكل رقم (129) مخطط يوضح إنتاج البولى إيثيلين الخطى منخفض الكثافة.

يتم إنتاج هذا البوليمر بنظام بلورة الغاز مع إستخدام عامل حفاز (أوكسيد الكروم) على شكل مسحوق محمل على المونومير الغازى وهو يمر فى المفاعل على هذه الصورة fluidized bed تحت ضغط 30 ضغط جوى ودرجة حرارة 100 م⁵، وينتج البوليمر على شكل حبيبات معلقة، وتترك الحبيبات الناتجة والتي تتكون على مدى 2 - 5 ساعات حتى يصل قطر الحبيبة إلى 500 مليمكرون وبعدها يفصل البوليمر ويغسل ويجفف. وتتميز هذه الطريقة

بعد استخدام أى مذيب ، كما أن العامل المساعد المستخدم لا يتطلب استرجاعاً لضالة الكمية المستخدمة والمتبقية حيث أنها لا تؤثر كثيراً على نقاوة البوليمر الناتج ، ولذلك تعد هذه الطريقة اقتصادية جداً . وتتراوح كثافة الأنواع التجارية من البولى إيثيلين المنخفض الكثافة المنتج تحت ضغوط عالية بين 0.935 - 0.915 جم/سم³ ويستعمل بشكل عام لبلمرة الأثيلين تحت الضغوط العالية إلى البولى إيثيلين منخفض الكثافة نوعان من المفاعلات يسمى النوع الأول المفاعلات الأنوبية ، ويسمى النوع الثانى المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى . ومن المعروف بأن البوليمر المنتج فى المفاعلات الأنوبية أكثر صلاحية لإنتاج الرقائق وأن البولى إيثيلين المنتج فى المفاعلات الوعائية أكثر صلاحية لأغراض الطلاء .

تأثير ظروف التفاعل على خواص البوليمر النهائية؛

يوجد عدد من الظروف الخاصة التى تؤثر على خواص البولى إيثيلين الناتج ومن أهم هذه العوامل: ظروف التفاعل (الضغط ودرجة الحرارة) ، نوعية الكومونومير ، نوعية المذيب ، طبيعة العوامل المنظمة للوزن الجزيئى وغيرها . وعلى سبيل المثال ، وجد أن للضغط تأثير كبير على كثافة البوليمر الناتج وتوزيع الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج . وبزيادة الضغط تزداد كثافة البوليمر وإلى تكون بوليمر ذو وزن جزيئى أضيق توزيعاً ، كما تؤدي زيادة الضغط إلى قلة عدد التفرعات الجانبية أى تقل درجة التفرع . ويقصد بدرجة التفرع عدد التفرعات الجانبية لكل ألف ذرة كربون من السلسلة البوليمرية . غير أن لدرجة الحرارة تأثير عكسى على صفات البوليمر السابقة حيث تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى خفض كثافة البوليمر الناتج ، ويعرض طيف أنتشار الوزن الجزيئى وتزداد درجة التفرع .

مراحل الإنتاج الصناعى للبولى إيثيلين المنخفض الكثافة؛

أهم الطرق التكنولوجية المتبعة ما يستخدم المفاعلات الوعائية ذات الضغط العالى . ويمكن تلخيص أهم هذه المراحل الإنتاجية كما يلى:

- أ- وحدة ضغط الأثيلين النقى: وهى تتكون من وحدتين حيث يضغط الأثيلين فى الوحدة الأولى إلى حوالى 250 ضغط جوى ، ثم يضغط الأثيلين فى الوحدة الثانية إلى ما بين 1200 - 2100 ضغط جوى ، ويضخ بعد ذلك إلى وحدة المفاعل الوعائى

ويجب أن تكون درجة حرارة الأيثلين المضغوط الداخل إلى المفاعل مضبوطة، أى تتراوح ما بين 40 - 70م⁵ حسب نوعية البوليمر المطلوب إنتاجه ونوع العامل المساعد المستخدم .

ب- وحدة المفاعل: المفاعلات المستخدمة لبلمرة الأيثلين تكون من نوع المفاعلات الوعائية المزودة بمحرك كهربى يقوم بتدوير محتويات المفاعل لأن سرعة المزج والخلط تأثير كبير على نوعية البوليمر الناتج . ويدخل الأيثلين إلى المفاعل من عدة فتحات مصممة لهذا الغرض ، ويضخ إلى المفاعل أيضاً محلول البادىء الذى يكون عادة مذاباً فى مذيب هيدروكربونى . ومن المعتاد إجراء فحوصات وتحاليل بشكل دورى على محاليل البادىء وذلك لمعرفة تركيز البادىء فى المحلول الهيدروكربونى ، ويستخدم لهذا الغرض أجهزة طيف الأشعة تحت الحمراء . وتتراوح درجة الحرارة داخل المفاعل بين -150 290م⁵ ويعتمد على ذلك نوع البادىء المستخدم ، ويجب أن تكون الدرجة مناسبة لتفكك البادىء المكون للجذور الحرة .

ج- وحدة تبريد نواتج البلمرة: بعد خروج مزيج التفاعل من وحدة المفاعلات يكون المزيج محتوياً على المونومير غير المتفاعل والبوليمر ، ويدخل المزيج إلى وحدة تبريد نواتج البلمرة . وتتألف هذه الوحدة من مبادلات حرارية تكون على هيئة أنابيب مزدوجة يجرى بينها الماء الذى يستخدم كوسيط للتبريد . وتعتبر وحدة التبريد هامة جداً لأنها تقوم بمهمة السيطرة على درجة حرارة مزيج البلمرة ، أى السيطرة على نسبة البلمرة التى تحدث خارج المفاعل والتى تؤدى أحياناً إلى الأرتفاع المفاجئ فى درجة حرارة النواتج ، وهذه بدورها تعمل على التحلل الحرارى الانفجارى للبوليمر . وتكون درجة حرارة مزيج البلمرة فى هذه الوحدة عادة أقل من 315م⁵ .

د- وحدة الفصل: يتم فصل البوليمر المنصهر عن الأيثلين غير المتفاعل فى منظومة عوازل الضغط العالى . وتبلغ النسبة الوزنية لغاز الأيثلين غير المتفاعل حوالى 95 %

نسبة إلى الأيثيلين الكلى الداخل إلى مفاعل البلمرة إذ يعاد غاز الأيثيلين غير المتفاعل إلى وحدة التدوير حيث يبرد إلى حوالي 40م⁵ . ويتم في هذه الوحدة فصل الشحوم البارافينية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة وهي تجمع عادة في وعاء عازل . ويضخ غاز الأيثيلين المدور بعد تنقيته من الشحومات إلى وحدة الضاغط الثانوية مباشرة دون أن يمر بوحدة الضاغط الأولية، وذلك لأن ضغطه يكون عادة أعلى مما في الضاغطات الأولية وبذلك يمتزج مع غاز الأيثيلين القادم من الضاغط الأولى .

هـ- وحدة البثق: بعد فصل مصهور البوليمر عن مزيج البلمرة يحقن إلى مصهور البوليمر المضافات المختلفة التي تضاف إلى البوليمر بغرض تحسين بعض صفاته الفيزيائية والميكانيكية وتجرى هذه العملية في خزان خاص يسمى خزان البثق . ويندفع البوليمر من خزان البثق إلى البائقات التي تحول المصهور إلى حبيبات ذات أحجام مناسبة تبرد هذه الحبيبات بالماء البارد ثم ترشح هذه الحبيبات وتخفف بواسطة معدات نقل هوائية إلى خزانات الخلط ثم إلى محطات التعبئة والتخزين .

المركبات المضافة المستعملة مع البولي إيثيلين:

تضاف إلى البولي إيثيلين أنواع عديدة من المواد المضافة بهدف تحسين أو إدخال بعض الخصائص المرغوبة على البوليمر . ومن أهم هذه المضافات مايلي:

مضادات الأكسدة: تضاف إلى البولي إيثيلين بعض مضادات الأكسدة بهدف المحافظة على خصائصه الفيزيائية والكيميائية مثل اللون ومعامل الانسياب أثناء التخزين أو عند تصنيع البوليمر ، أو عند استخدام المنتجات المصنوعة من البولي إيثيلين لأن البولي إيثيلين المنخفض الكثافة يكون معرضاً للتأكسد ويعانى تحللاً حرارياً عند تعرضه للتسخين أثناء تصنيعة في وجود الأوكسيجين أو الهواء الجوى أو الأوزون أو تعرضه للأشعة فوق البنفسجية . وأهم المضادات المستخدمة مع البولي إيثيلين داي بيوتيل ثلاثي بارا- كريسول/ داي لوريل ثيوداي بروبونات/ تراي (نونيل فينيل) فوسفيت Tri(nonyl phenyl phosphite .

العوامل المضادة للالتصاق: تضاف إلى البولى إيثيلين بعض العوامل المانعة للالتصاق تمنع إلتصاق رقائق البولى إيثيلين مع بعضها ويستعمل لهذا الغرض نوع خاص من السليكا وسليكات الكالسيوم .

عوامل انزلاقية: تضاف بعض المركبات إلى البولى إيثيلين بهدف رفع درجة انزلاق رقائق البولى إيثيلين على بعضها وتمنع الالتصاق بينها ، كما تقلل من الاحتكاك بين سطوح الرقائق الملامس لبعضها وبين سطوح الماكينات المستعملة فى التصنيع . وتبلغ نسبة هذه العوامل المضافة ما بين 1 - 3 % من وزن البوليمر . ومن أهم العوامل الأنزلاقية المستعمل أميدات الأحماض الدهنية ، أو مشتقات أسترات الأحماض الدهنية . ولعوامل الأنزلاق وموانع الالتصاق دور كبير فى تسهيل عملية بثق البوليمر عند تصنيعة إلى رقائق أو تحويل الرقائق إلى أكياس بلاستيكية ، أو عند استخدام رقائق البولى إيثيلين فى مجال التغليف .

عوامل مانعة للشحنات الكهربائية المستقرة (الشحنات الأستاتيكية): تعمل إضافة بعض المركبات إلى البولى إيثيلين على خفض وتقليل تكون الشحنات الكهربائية الأستاتيكية على سطوح الرقائق والمنتجات المصنوعة من البولى إيثيلين وبذلك تمنع تراكم الغبار والأوساخ على هذه المنتجات . وتعتبر هذه الخاصية هامة جداً عند استخدام البولى إيثيلين لأغراض التغليف وبشكل خاص عند تغليف المواد الغذائية . ومن أهم المركبات المستخدمة لهذا الغرض مشتقات الأيثوكسى للأمينات الدهنية والتي تنتج عادة من تفاعل مول واحد من الأمينات الدهنية التى نحصل عليها من زيت الحوت ، أو زيت جوز الهند مع مولين من أوكسيد الأيثيلين .

المواد الملونة: يضاف إلى البولى إيثيلين بعض المواد الملونة حيث يستخدم مسحوق أسود الكربون بمثابة الصبغة السوداء ، وهو من المواد الهامة لأنه يمنع كذلك تأثير الأشعة فوق بنفسجية على البوليمر . كما قد تضاف أنواع من الصبغات الأخرى بغرض الحصول على منتج بلون مناسب . وقد يكون لكمية الإضافات الزائدة تأثير سلبى على مواصفات وخصائص البولى إيثيلين . ولقد لوحظ أن إضافة زيادة من موانع الالتصاق

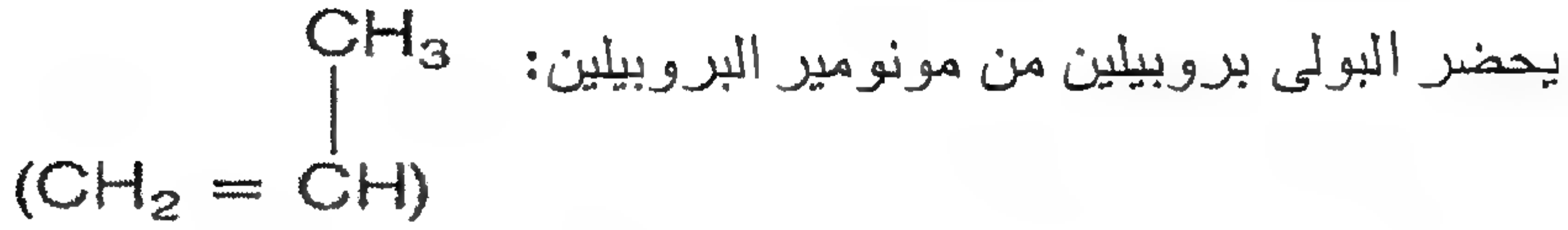
تؤدي إلى ظهور بقع شاحبة تسمى pin point gel على الأفلام أو الرقائق المنتجة منه. وعند إضافة زيادة من عوامل الأنزلاق تؤدي إلى الإفراط في أنزلاق المنتجات بحيث يصعب تكديس مجموعات من الأكياس والشنط البلاستيكية على بعضها، على سبيل المثال. أو تؤدي إلى أنزلاق العلب المغلفة برقائيق البولي إيثيلين والمرتبة على بعضها في المخازن. كما تؤدي إلى وجود صعوبات عند لحام أطراف رقائق البولي إيثيلين. ويجب مراعاة النقاط الآتية عند اختيار المواد المضافة: أن تكون عديمة اللون والرائحة- أن تكون جيدة التجانس مع البولي إيثيلين- أن لا تتفاعل المضافات مع بعضها- أن تكون رخيصة الثمن- أن تكون غير سامة.

ظاهرة تكوين الجيل في إنتاج البولي إيثيلين منخفض الكثافة:

عند ظروف البلمرة يحدث أحياناً أنزال بعض سلاسل البوليمر عن محيط البلمرة ومكوناته. فإذا كانت هذه السلاسل تحمل جذوراً حرة فسوف تنمو هذه السلاسل وتكون تشعبات عديدة عن طريق تفاعلات أنتقال السلسلة النامية ضمن نفس جزيئة البوليمر. وعند هذه الظروف سوف تستمر السلسلة بالنمو طيلة الوقت وبذلك يكبر وزنها الجزيئي بشكل استثنائي مكونة سلسلة بوليمرية ذات وزن جزيئي عالي جداً وذات تشعبات عديدة. وقد يحدث هذا النوع من التفاعلات في خطوط تغذية المفاعل حيث تنفصل بعض جزيئات البوليمر النامية نتيجة للانخفاض النسبي في درجة الحرارة، أو قد تحدث في المفاعل نفسه إذا كان اختيار ظروف التفاعل غير مناسب من ضغط ودرجة حرارة حيث يؤدي ذلك إلى انفصال طور البوليمر العالي اللزوجة. ففي طور البوليمر هناك اتجاهين للتفاعل إما أن يكون تفاعل النمو بطيئاً بسبب نقص في تركيز الأيثيلين (المونومير) لأن انتشار البوليمر إلى داخل هذا الطور اللزج يكون بطيئاً جداً والاتجاه الآخر أن يكون تفاعل نمو هذه السلسلة سريعاً جداً عندما يكون الجذر الحر على سطح البوليمر المنفصل. وينمو بشكل استثنائي وذلك لأستبعاد حدوث تفاعلات الانتهاء بسبب اللزوجة العالية للبوليمر المنفصل. ونتيجة لذلك يتكون بولي إيثيلين ذات مواصفات سلبية لأن هذا التفاعل يؤدي إلى تكوين

بوليمر يسمى الجيل gel والتي قد تؤدي إلى حدوث تفاعلات التحلل وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة Norish-Thrommsdorff.

رابعاً: بلاستيك البولي بروبيلين



ونحصل على البروبيلين من عمليات إنتاج البتروكيماويات في تكسير النافثا كمنتج ثانوي من إنتاج الأيثيلين. وتتم بلمرة البروبيلين باستخدام العامل الحفاز (زيجلر-ناتا) كما يحدث في إنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة.

خواص البولي بروبيلين: يعتبر أخف أنواع البلاستيك وأقلها كثافة (0.905 جم/سم³) - يمكن للأدوات المصنوعة من هذا البوليمر تحمل عملية التعقيم بالغلي في الماء لأن درجة أنصهاره تصل إلى 165 م⁵ - له درجة تبلور عالية ولذلك فهو بوليمر له قوة شد عالية - يمتاز بصفات العزل الكهربى الممتازة مع قوة مقاومة للكيماويات والرطوبة العالية لأنه مادة خاملة جداً كيميائياً - هذا البوليمر أقل مقاومة للضوء والأكسدة، ولذلك يجب أن يضاف في خليط التشكيل مادة مثبتة ضد الأكسدة تمتص الأشعة فوق البنفسجية حتى يمكن حماية البوليمر من التكسير.



شكل (130) صورة تجمع بين هوجان Hogan وبانكيس Banks عندما قاما بتحضير البولي بروبيلين والبولي إيثيلين الخطى بعملية الضغط المنخفض بإستعمال أو كسيد معدنى كعامل مساعد.

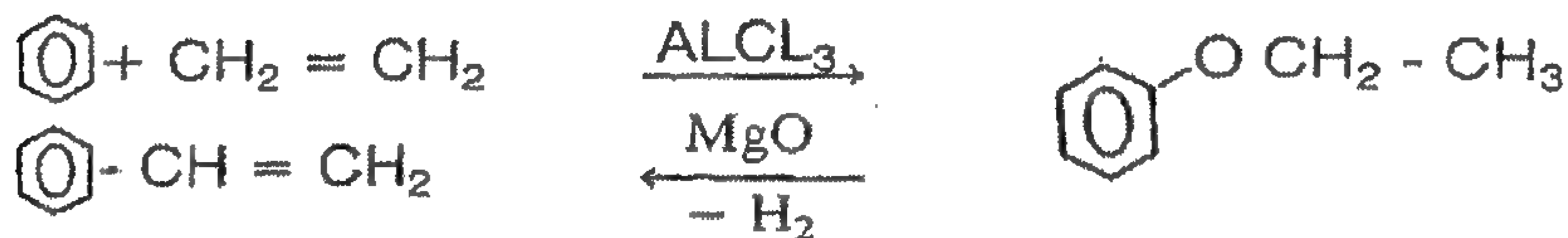
ستخدامات البولى بروبيلين: يستخدم كثيراً فى عمليات التشكيل بالحقن لإنتاج قطع الغيار المتنوعة، ومجالات الاستخدام المنزلى مثل الأجزاء الداخلية للثلاجات والغسالات والمطابخ، كما يستخدم كخيوط صناعية تستخدم فى صناعات الحبال والأربطة (فى صورة خيوط مستمرة) أو فى صورة ألياف لصناعة سجاد الموكيت.

خامساً: بلاستيك البولى ستيرين

يحضر البولى ستيرين من مونومير الأستيرين



والذى يمكن الحصول عليه من تفاعل البنزين مع الأيثيلين تحت ضغط وفى وجود كلوريد الألومونيوم اللامائى كعامل حفاز كالتالى:



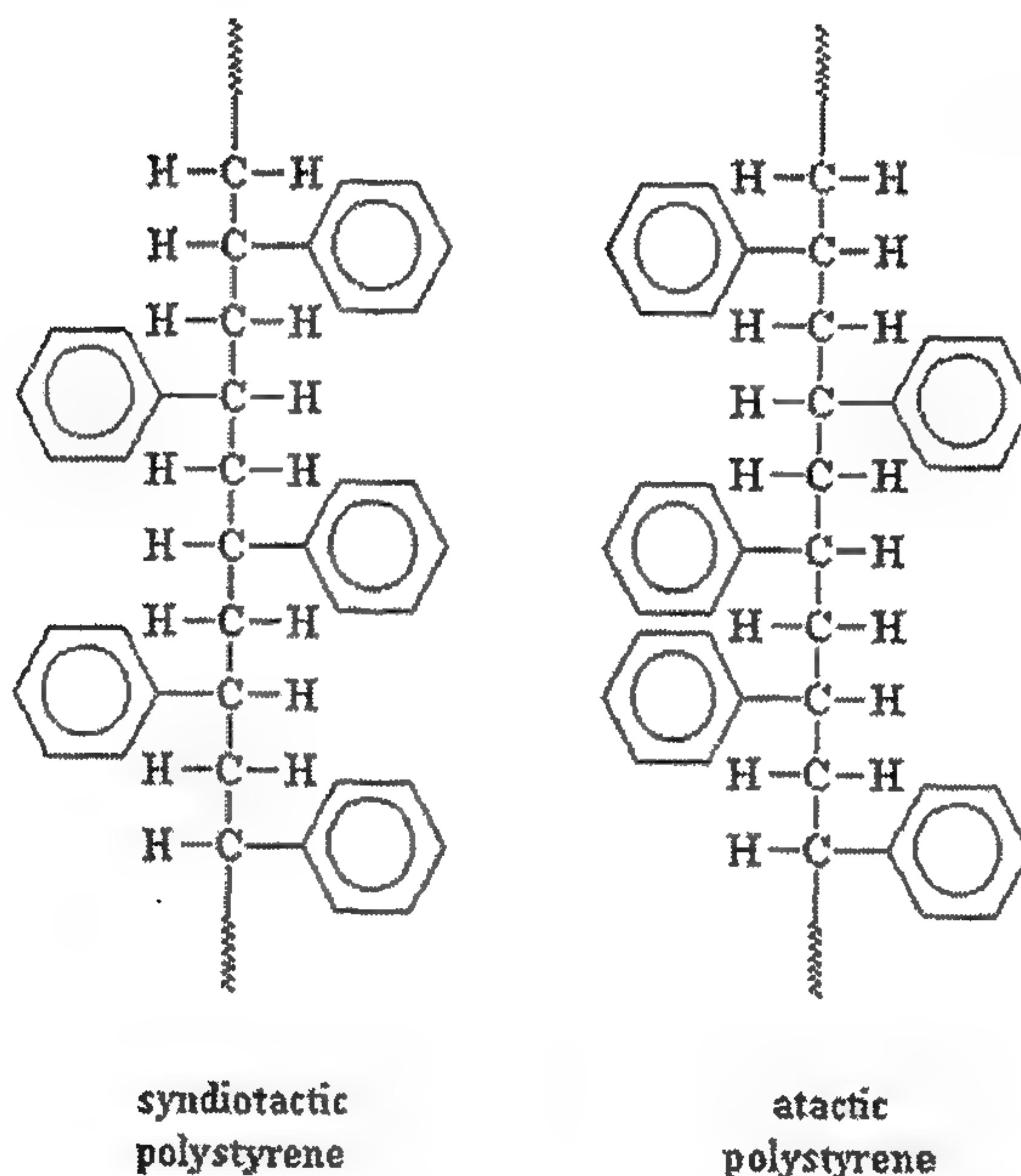
إيثيل بنزين

ويقوم مركب (MgO) بالمساعدة فى عملية نزع الهيدروجين.

طريقة بلمرة الأستيرين: تتم البلمرة بطريقة بلمرة المستحلب أو بطريقة بلمرة المحلول، ولكن معظم البولى ستيرين المنتج يحضر بطريقة بلمرة المعلق أو بطريقة بلمرة المونومير الخالص.

خواص البولى ستيرين: عبارة عن بوليمر خطى السلسلة ويكون فى صورة التركيب العشوائى atactic وينتج كذلك بوليمر غير متبلور نهائياً. وقد أمكن إنتاج بولى ستيرين متبلور فى صورة ايزوتاكتيك، ولكن وجد أن هذا البوليمر المتبلور ليس له ميزة كبيرة عن البولى ستيرين العادى. درجة الانصهار 240م° ودرجة الانتقال الزجاجى 80م° - 5 - خامل كيميائياً ويقاوم القلويات والمواد المؤكسدة والمواد المختزلة والأحماض الهالوجينية - يمكن نيترة بحامض النيتريك كما يمكن سلفنة بحامض الكبريتيك المركز عند درجة 90م° إلى بوليمر يذوب فى الماء - يمكن تشكيلة بسهولة بواسطة التشكيل بالحقن، ويعتبر بلاستيك

مثالى لأستخدامة فى هذه الطريقة- بوليمر شفاف لأنه غير متبلور ولذلك يستخدم فى الأشارات الضوئية وذلك بسبب تميزة بمعامل انكسار عالى 1.65 - يمتاز بصفات العزل الكهربى العالى كما يمتاز البوليمر بقوة الشد الكبيرة .



يلاحظ أن البولى ستيرين سينديوتاكتيك لة تركيب منتظم وبالتالى يمكنه إعطاء تركيب بلورى ، أما تركيب أتاكتيك الغير منتظم لايمكنه عمل ترتيب بلورى .

عيوب البولى ستيرين: ضعيف المقاومة تجاه المذيبات بشكل عام حيث يذوب تماماً فى البنزين عند درجة حرارة الغرفة - لايناسب الأستخدام خارج المنزل حيث يصفر لونة ويتشقق عند تعرضه للعوامل الجوية - يعتبر من أهدش أنواع البلاستيك لأنه بلاستيك غير متبلور . وعلى الرغم من أن درجة انصهاره عالية تصل إلى 240م⁵ إلا أنه يتغير حرارياً عند درجة حرارة منخفضة تبدأ من 82 - 88م⁵ وهذا يعنى أن البولى ستيرين لا يصلح فى إنتاج الأدوات التى يتطلب تعقيمها عليها فى الماء . ولتلافى عيوب ستيرين المشار إليها فإن البولى ستيرين كثيراً ماينتج فى صورة بوليمر مختلط من الأستيرين مع مونوميرات أخرى .

البوليمرات المختلطة للبولى ستيرين؛

1 - بوليمر مختلط من الأستيرين مع البوتادايين؛

ينتمى هذا البوليمر المختلط إلى مجموعة بوليمرات المطاط الطبيعى ، وأهم الخلطات المستخدمة هي 60 %ستيرين + 40 % بيوتادايين لإنتاج بوليمر مختلط تتكون من بلوكات متبادلة من البولى ستيرين مع البولى بيوتادايين وتتم بلمرة هذا البوليمر المختلط بطريقة البلمرة بالأنيونات، وعند درجات الحرارة العالية فإن البوليمر المختلط يتحول إلى بلاستيك منصهر عادى .

جدول (43)

مكونات البلمرة المستحلبة المستخدمة لإنتاج الستايرين - بيوتادايين

المكونات	Component	جزء بالوزن
ستايرين	Styrene	25
بيوتادايين	Butadiene	75
الماء		180
المادة المستحلبة	Emulsifier	5.0
المركتان	Mercaptan	0.5
هيدروكسيد	NaOH	0.0024
الصبوديوم	Cumene	0.03
هيدروبيروكسيد	hydroperoxide	0.14
الكسيومين	FeSO ₄	0.18
كبريتات الحديد	Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	
بايروفوسفات		
الصبوديوم		

2 - بوليمر مختلط من الأستيرين والأكريلونيتريل؛

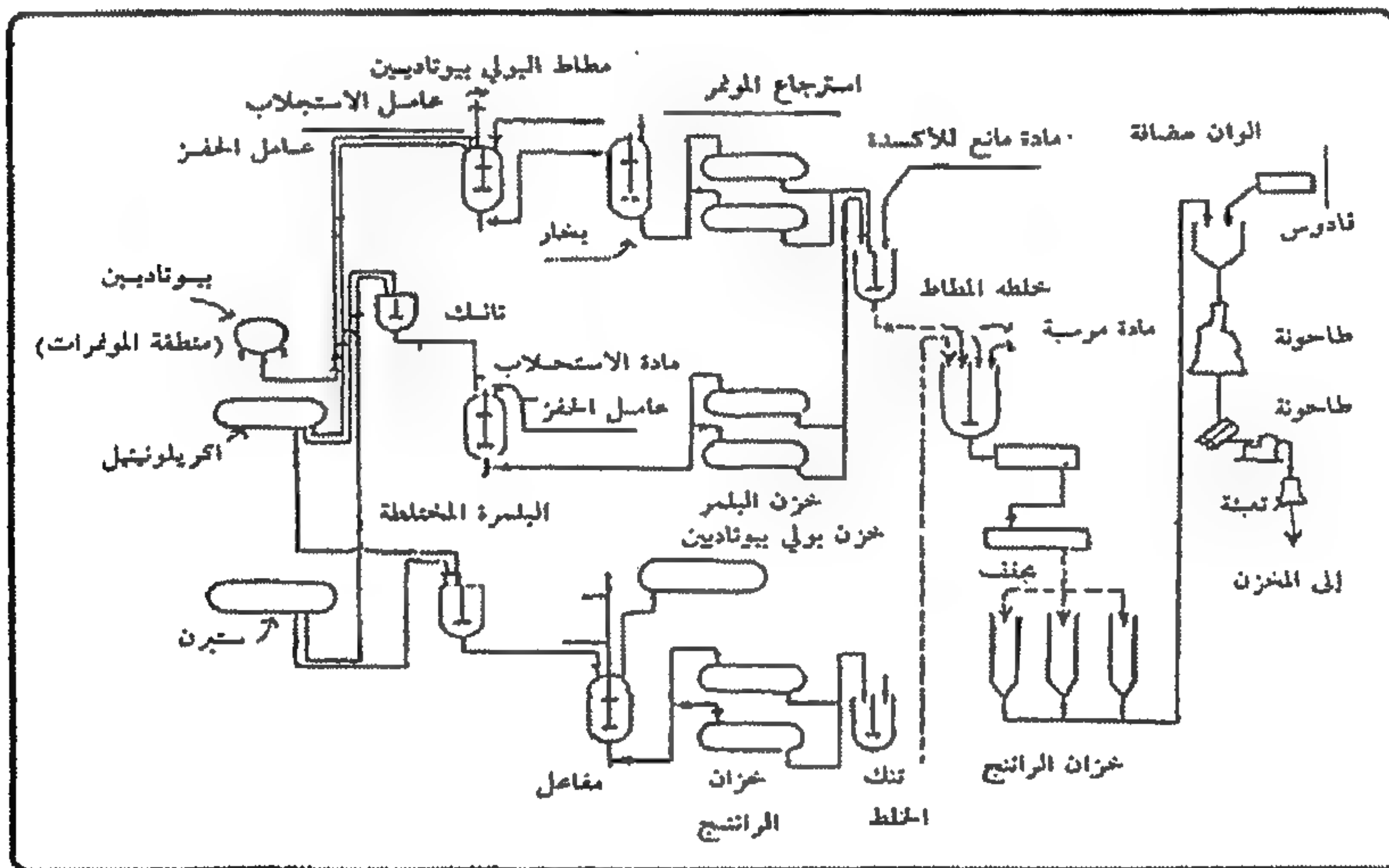
يتم تحضير هذا البوليمر المختلط من 76 % ستيرين مع 24 % أكريلونيتريل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ والذى يزيد من قوة الجذب الطبيعية بين سلاسل البوليمرات . ويمتاز هذا البوليمر المختلط بأن درجة تحولة الحرارى أعلى منها فى حالة البولى ستيرين الخالص وتصل إلى ما بين 90 - 92م⁵، كما أن مقاومة الصدمات عالية، ولكن لونه يكون أكثر إصفراراً من البولى ستيرين العادى .

3 - البولي ستيرين المضاد للصدمات والمعدل بالمطاط:

هذا النوع ليس بوليمر مختلط مثل البوليمر المختلط من الأستيرين والبيوتاديين ولكن عند إدخال المطاط في شكل جسيمات صغيرة في صورة غروية داخل مصهور البولي ستيرين ينتج بوليمر لة درجة عالية من مقاومة الصدمات ، لأن إدخال المطاط يزيد كثيراً من درجة جمود Toughness البولي ستيرين ويقلل بذلك من درجة هشاشيته .

4 - بلاستيك أكريلونستريل بيوتاديين ستيرين ABS

يتكون هذا البلاستيك من بوليمر مختلط من الأستيرين مع الأكريلونيتريل ، وعند صهر هذا البوليمر المختلط يضاف له جسيمات غروية من المطاط (البولى بيوتادايين) ومن هنا جاء الأسم أكريلونيتريل بيوتادايين ستيرين ABSنسبة إلى الأكريلونيتريل A والبيوتادايين B والأستيرين S على الترتيب .



شكل رقم (131) أنتاج بلاستيك أكريلونيتريل بيوتاديين ستيرين

خصائص بوليمرABS: عالى المقاومة لدرجات الحرارة المرتفعة أكثر من البولى ستيرين المعدل بمفرده- من أنواع البلاستيك الهندسية حيث يستخدم فى العديد من التطبيقات ليحل محل المعادن- ويعتبر من أفضل أنواع البلاستيك تقبلاً لعمليات الطلاء الكهربىElectroplating



5 - البولى ستيرين المقوى بالألياف الزجاجية؛

أمكن زيادة مقاومة البولى ستيرين وتقوية البولى ستيرين المخلوط والبولى ستيرين المعدل وكذلك بلاستيك ABS بإدخال الألياف الزجاجية بنسبة تصل إلى 24% وتدخل هذه الألياف فى البوليمر خلال عملية التشكيل بالحقن .

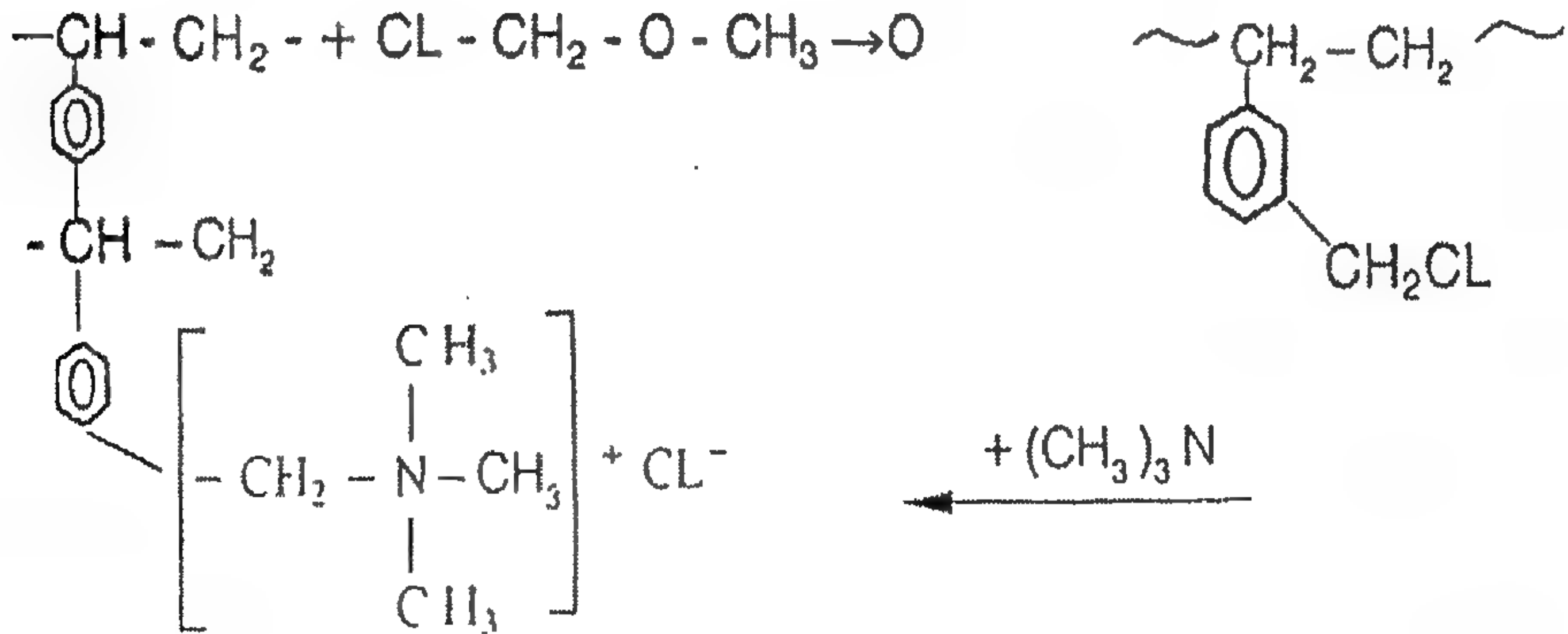
إنتاج البولى ستيرين المستخدم فى راتنجات التبادل الأيونى؛

أولاً: راتنجات التبادل الأيونى الكاتيونية

تنتج هذه الراتنجات من بلمرة الأستيرين مخلوطاً بالقليل من مونومير داي فينيل بنزين divinyl benzene وباستخدام طريقة بلمرة المعلق . والبوليمر المختلط الناتج يكون فى صورة كرات صلبة ، ويعرض هذا البوليمر لعملية السلفنة باستخدام حامض الكبريتيك المركز أو المدخن لأدخال مجموعة السلفونيك SO_3H فى كل حلقة بنزين على سلسلة البوليمر المختلط .

ثانياً: راتنجات التبادل الأيونى الكاتيونية

تنتج راتنجات التبادل الأنيونية بواسطة البلمرة المختلطة للأستيرين مع نسبة قليلة من مونومير داي فينيل بنزين ومن مونومير فينيل ايثيل بنزين . وبعد إنتاج كرات البوليمر المختلط بطريقة بلمرة المعلق يعالج بمركب كلوروداي ميثيل إيثير CH_2-O-CH_3 Cl لأدخال مجموعة كلوروميثيل على حلقة البنزين ، وبعد ذلك يحضر ملح أمونيوم رباعى بتفاعل البوليمر مع ترائى ميثيل أمين .





يمتاز هذا النوع من البلاستيك بخفة الوزن ولذلك يستخدم في صناعة العديد من الأدوات مثل الأكواب وأطباق الجاتوهات وأوعية التبريد والثلاجات المتنقلة وفي شحن الطرود. ويعتمد إنتاج هذا البلاستيك على إدخال سائل هيدروكربوني مثل البنتان داخل حبيبات البولي ستيرين العادي وذلك من خلال نقع البولي ستيرين في هذا السائل عند درجة حرارة أقل من 20م⁵ ولمدة طويلة. ويتم التشكيل على مرحلتين:

ادخال الهواء

موتور

فتحة تهوية

اخراج المنتج

قادوس

بخار

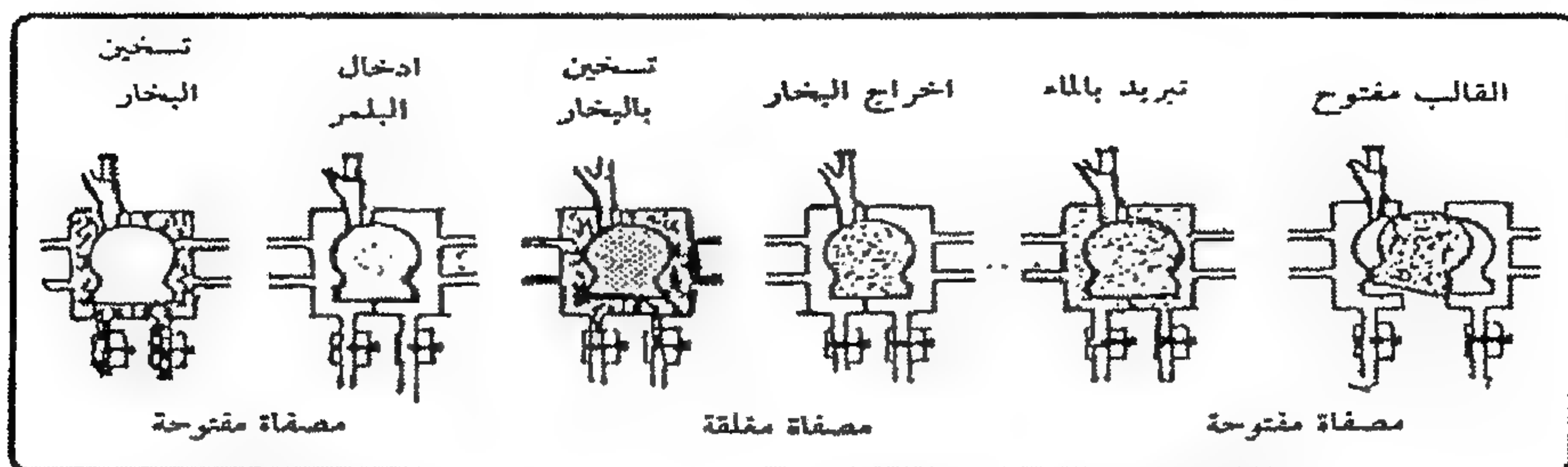
قلابات ثابتة

قلابات متحركة

حبيبات (بولى بسترين قابل للانتفاخ)

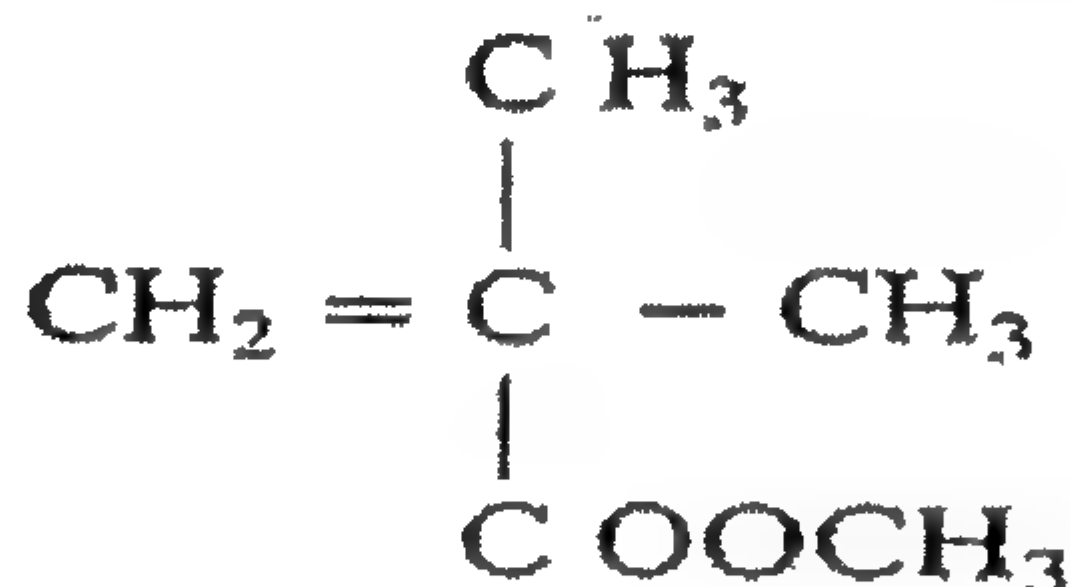
شكل رقم (133) المرحلة الأولى لنفخ حبيبات البولي ستيرين الرغوى.

المرحلة الثانية: تتم فيها عملية صب الحبيبات بتسخينها في قالب الصب حيث تنصهر وتنتفخ وتلتصق مع بعضها وتأخذ شكل القالب.

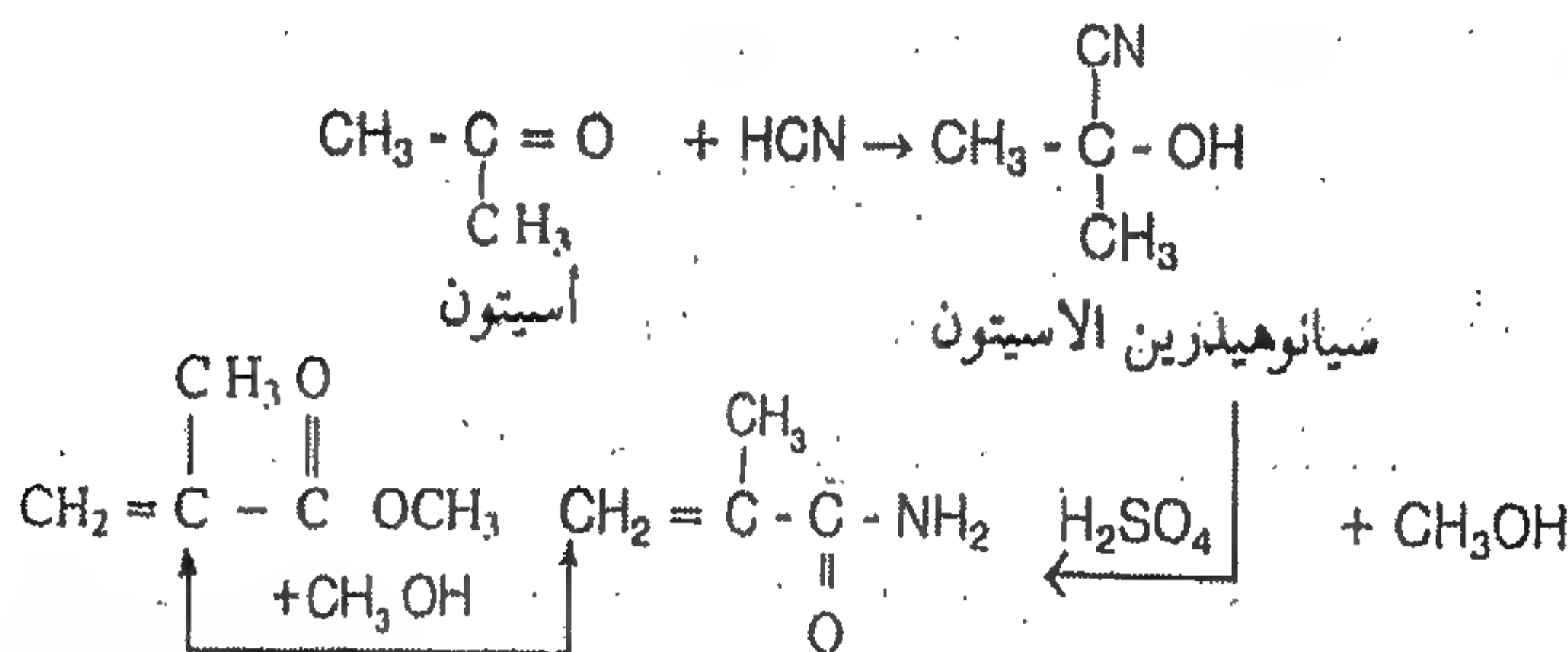


شكل رقم (134) مخطط لعملية التشكيل بالصب لحبيبات البولي ستيرين الرغوي (خلال المرحلة الثانية).

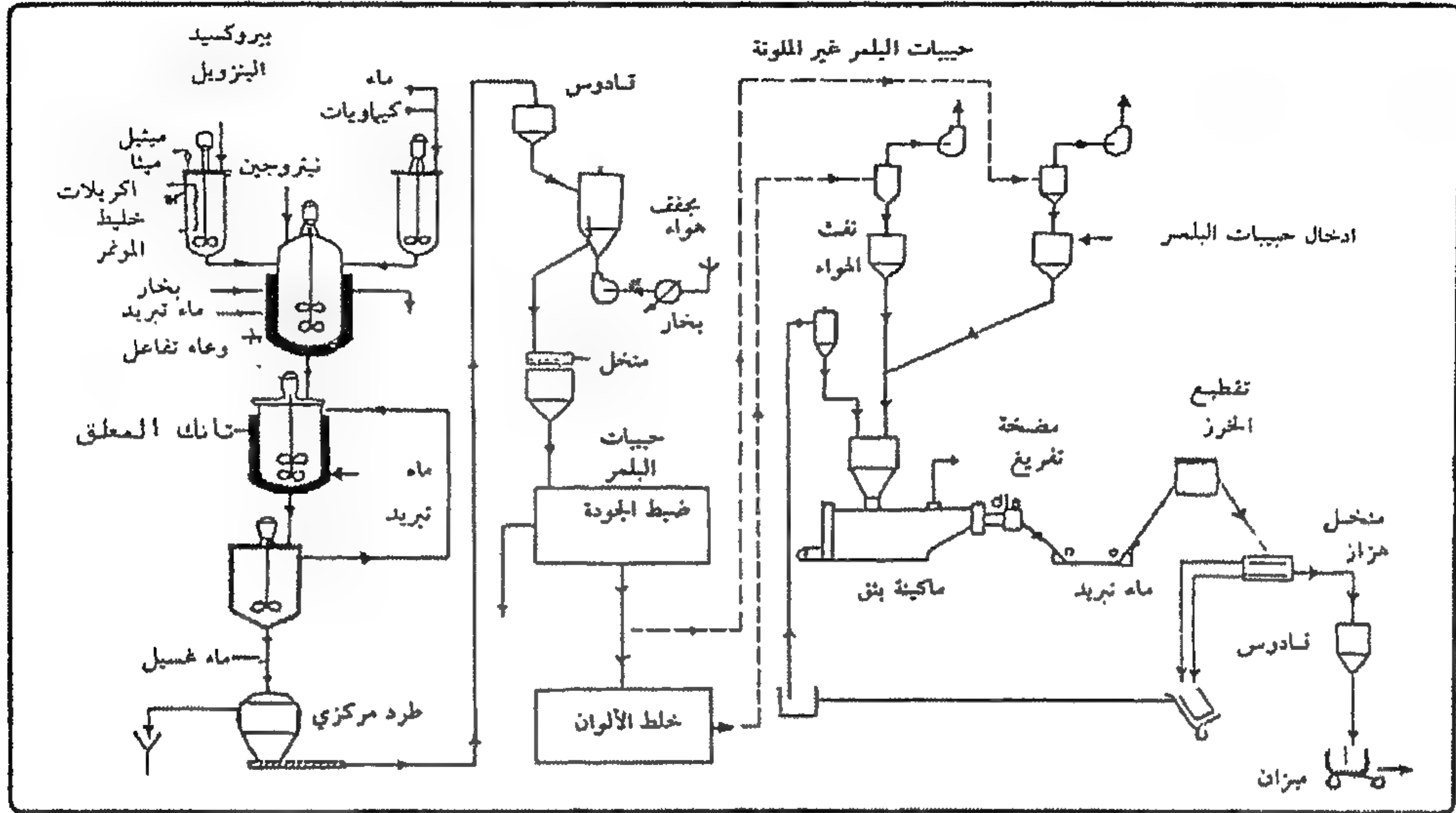
سادساً: بلاستيك البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) Poly Methyl Methacrylate أكثر أنواع اللاستيك شفافية ودرجة أنصهاره عالية ومقاومة للصدمات عالية. ويمتاز بالمقاومة العالية للطقس الخارجى عن البولي ستيرين، ويمكن تشكيلة في العديد من الأشكال منها الأنابيب والألواح المصبوبة والقضبان، كما يمكن تشكيلة بطريقة البثق أو الحقن. ويتم تحضير مونومير ميثيل ميثا أكريلات MMA كالآتى:



يحضر هذا المونومير بتسخين سيانو هيدزين الأسيتون (الذى يحضر من حامض الهيدروسيانيك والأسيتون) مع حامض الكبريتيك المركز. ولايفصل المنتج ولكن يترك لأستمرار تفاعله مع الكحول الميثيل لتكوين الميثيل أكريلات مباشرة.



خطوات البلمرة: تتم البلمرة بنظام بلمرة المونومير الخالص Bulk أو بنظام بلمرة المعلق. والبوليمر الناتج يمكن استخدامه في عمليات التشكيل بالبثق أو بالحقن.



شكل رقم (135) مخطط يوضح إنتاج بوليمر الميثيل ميثا أكريلات بنظام بلمرة المعلق.

ولكن عند إنتاج ألواح زجاجية أو أنابيب فإن البلمرة تتم بطريقة المونومير الخالص في القالب المطلوب (طريقة السبك). وتبدأ هذه البلمرة بصب محلول غليظ القوام من بوليمر بادىء. وهذه الطريقة الأخيرة تمثل عملية بلمرة bulk ولكن تتميز بسهولة التخلص من حرارة التفاعل.

خصائص بوليمر البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) :

عبارة عن بوليمر خطى يتلين بالحرارة لة شكل تركيبى فراغى منتظم يصل إلى حدود 70 - 75 % من نوع السنديوتاكتيك syndiotactic وهو بوليمر غير متبلور نتيجة وجود تفرعات جانبية كبيرة - عالى المقاومة للقلويات - عالى الشفافية ولذلك يستخدم كبديل للزجاج - عالى المقاومة للتأثيرات الجوية ولذلك يستخدم فى النوافذ والاشارات الضوئية وغيرها، إلا أن بلاستيك PMMA أضعف من الزجاج كثيراً بالنسبة لمقاومة الاحتكاك والإخدش - يمتاز بقوة الشد العالية - لة مقاومة عالية للصدمات تساوى قوة مقاومة



بوليمرات البولى ستيرين المضاد للصدمات- تصل درجة الانتقال الحرارى إلى 90م5 - صفات العزل الكهربى جيدة ولكنها ليست ممتازة - يتشكل بسهولة ومقاوم للتشقق .

استخدامات بوليمر البولى ميثيل ميثا أكريلات:

الإشارات الضوئية فى السيارات، وفى صناعة العدسات، وأيدى الفرش، وصناعة الأحجار الكريمة المقلدة، أما الاستعمال الرئيسى فهو عمليات الصب والسبك فى شكل ألواح تشبة ألواح الزجاج ومنها زجاج البليكس plexiglass وزجاج الليوسيت lucite المستخدمة فى أغراض البناء والتشييد.

ب - بلاستيك بولى إيثيل سيانو أكريلات: Polyethyl Cyano Acrylate

ينتج هذا البلاستيك من بلمرة مونومير ethyl cyano acrylate ويستخدم هذا البوليمر فى صناعة المواد اللاصقة الحديثة لأنه يعطى فيلم فى منتهى القوة. وتتم عملية البلمرة فى وجود قاعدة خفيفة حتى فى وجود الماء.

سابعاً: بلاستيك أسيتات البولى فينيل

يحضر هذا البوليمر من مونومير الفينيل اسيتات $CH_2=CH-O-OC-CH_3$ ويحضر هذا المونومير من إضافة حامض الخليك إلى الأسيتيلين:



طرق البلمرة:

أ- طريقة بلمرة المونومير الخالص Bulk: تعتبر بلمرة مونومير الفينيل بطريقة المونومير الخالص صعبة جداً نظراً للصعوبة الشديدة فى التحكم فى الوصول بالتفاعل إلى نسبة تحول عالية، وكذلك فإن صفات البوليمر تكون غير جيدة نظراً لوجود تفرعات كبيرة فى هذه الحالة على سلسلة البوليمر الناتج.

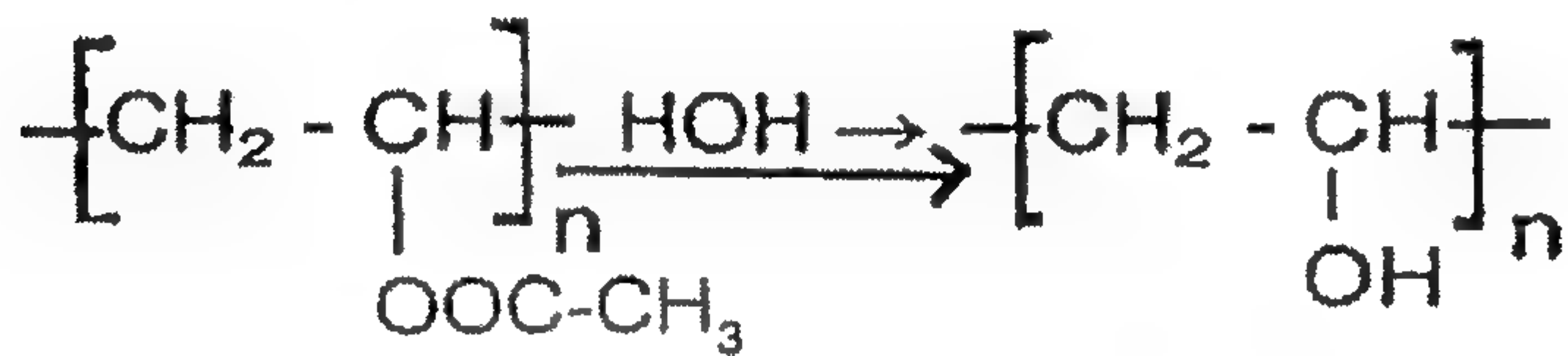
ب- طريقة البلمرة بنظام بلمرة المعلق: فى هذه الطريقة يجب إضافة مواد معينة إلى خليط البلمرة حتى يمكنها تغليف حبيبات البوليمر الناتج ومنع إلتصاقها ببعضها مثل استخدام المواد المنشطة للسطح والمثبتة للمعلق.

ج- طريقة البلمرة بنظام المستحلب: تعتبر من أنسب الطرق لإنتاج البولي فينيل أسيتات . يستخدم البوليمر الناتج في صورة المستحلب في كثير من الاستخدامات وبدون أن يفصل البوليمر الصلب .

خصائص بوليمر بولي فينيل أسيتات:

البوليمر غير متبلور حيث أن تركيبة الفراغي عشوائي- درجة انتقال الزجاجي حوالي 28م⁵. ويصبح البوليمر لزجاً وطرياً عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة كما هو الحال مع البوليمر منخفض الوزن الجزيئي والذي يكون هشاً، ويصبح ليناً وطرياً عند تعرضه لعملية العجن ، ولذلك فإن هذا البوليمر يستخدم في صناعة اللبان chewing gum-والبوليمر لا يتحلل بالأماهة في المحلول المتعادل ولكنه يتحلل في المحاليل الحامضية أو القاعدية.

الاستخدامات الصناعية: يستخدم البوليمر في صورة المستحلب حيث يصنع منه المواد اللاصقة (وهي لازمة للصق الخشب مع الفورمايكا والجلود وخلافة)، كما يستعمل في صناعة البويات المستحلبة (اللاتكس). وكذلك يستخدم بوليمر بولي فينيل أسيتات في إنتاج بوليمرين آخرين هما: 1- بوليمر البولي فينيل كحول polyvinyl alcohol وينتج بعمل الإماهة أو تصبن البوليمر حيث يكون للبوليمر الناتج قابلية للذوبان في الماء.

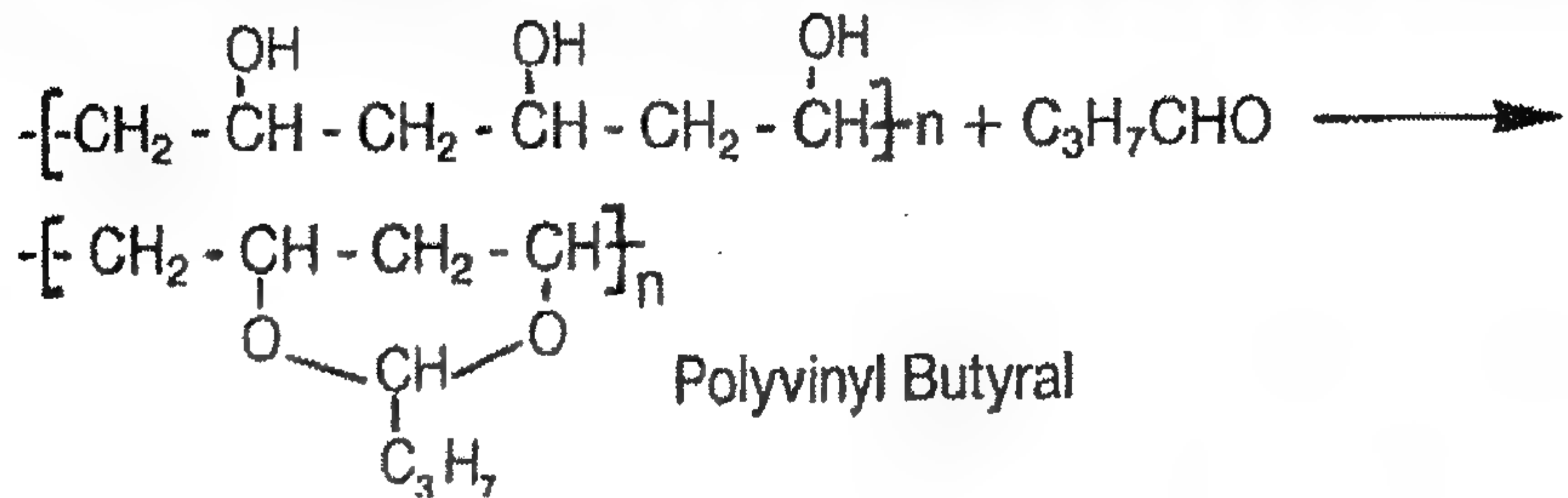


بولي فينيل أسيتات

كحول البولي فينيل

ويستخدم البوليمر في عمليات النسيج كمادة تبویش للألياف الصناعية، كما يمكن إنتاجه في صورة ألياف صناعية.

2- بولي فينيل أسيتال polyvinyl acetal ويحضر هذا البوليمر من بوليمر البولي فينيل كحول بتكثيفه مع ألدهيد مثل البيوتيرالدهيد .



ويحضر بوليمر البولى فينيل البيوتيرال من محلول مائى للبولى فينيل كحول ويضاف لة مركب البيوتيرالدهيد والعامل الحفاز (حامض الكبريتيك) حيث يترسب البولى فينيل بيوتيرال من المحلول المائى. ويستخدم البولى فينيل بيوتيرال فى صناعة زجاج الأمان المستخدم فى السيارات حيث يتميز بدرجة التصاقه العالية بالزجاج كما أن الفيلم المنتج منه يمتاز بالمتانة والشفافية العالية جداً، كما أنه مقاوم لأشعة الشمس.

استخدام البولى فينيل بيوتيرال فى صناعة زجاج الأمان؛

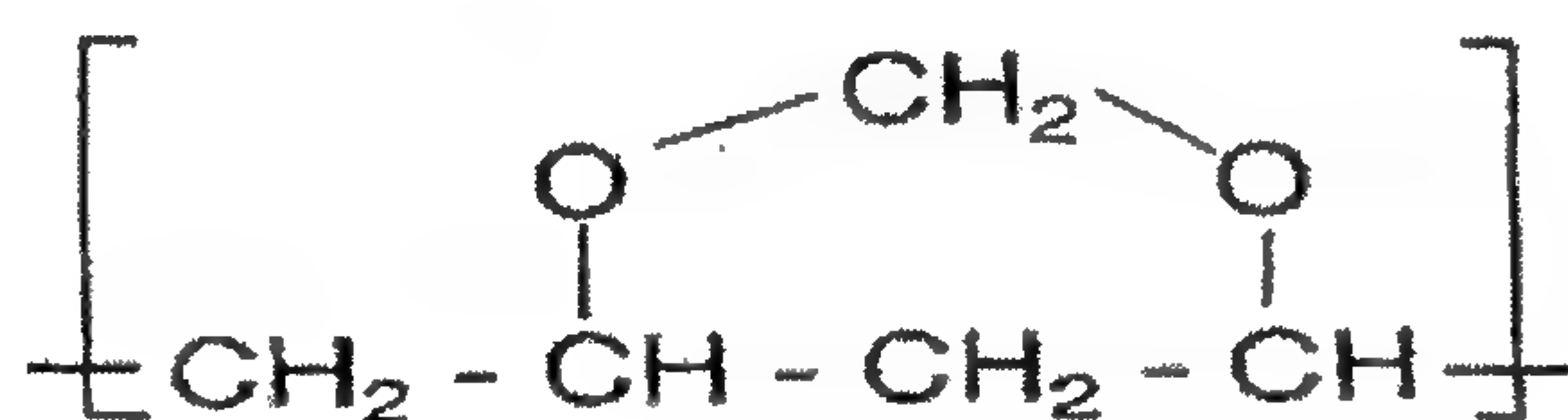
يخلط البوليمر مع ملدن plasticizer مثل داي بيوتيل سيباكات بنسبة 40 - 45 % بالوزن فى وجود مذيب مثل الأيثانول لعمل كتلة بلاستيكية تنبتق على شكل لوح رقيق فى محلول ملهى، حيث ينفصل المذيب ويترك اللوح الرقيق ثم ينشر عليه بيكربونات الصوديوم أو مسحوق التلك، ثم يطوى اللوح ويخزن لحين الاستعمال. وعند الاستخدام ينظف اللوح من المساحيق ويفرش بين لوحى الزجاج عند درجة حرارة منخفضة، ثم يوضع فى أوتوكلاف (وعاء التفاعل) عند درجة حرارة عالية وضغط لأتمام عملية اللصق.

ثامناً: بلاستيك البولى فينيل كحول

يحضر البوليمر من تصبين بوليمر البولى فينيل اسيتات، كما أن تحضير البوليمر بالأماهة بالقاعدة اسرع من الأماهة بالحامض. وتم الأماهة بواسطة إذابة البولى فينيل أسيتات فى الكحول ثم إضافة العامل المساعد والتسخين وترسيب البولى فينيل كحول من الوسط الكحولى.

خصائص بوليمر كحول البولى فينيل: بوليمر غير متبلور ولكن يمكن تحويله لبوليمر متبلور عن طريق عملية السحب- البوليمر لا يتلين بالحرارة ولكن يتكسر ويفقد الماء عند درجة حرارة أعلى من 150 م⁵ ويصبح داكن اللون-البوليمر يذوب ببطء فى الماء البارد، ولكنه يذوب بدرجة أعلى فى الماء الساخن ويزوب تماماً عند درجة حرارة 90 م⁵، إلا أن إضافة أى آثار من الحامض تساعد على تكوين روابط عرضية تجعل من البوليمر مادة غير ذائبة- ويمكن تحويل البولى فينيل كحول إلى بولى فينيل اسيتات بتفاعلة مع أنهيدريد حامض الخليك.

الاستخدامات الصناعية: نظراً لأن البوليمر يذوب فى الماء لذا يستخدم كمادة تزيد من درجة لزوجة المواد المعلقة أو المستحلبة (مادة مثخنة)، وفى عملية تبویش الخيوط بدلاً من النشا. ويستخدم فى صورة خيوط صناعية بعد تحويل البوليمر إلى مادة لا تذوب فى الماء وذلك بتفاعلة مع الفورمالدهيد ويصبح تركيب البوليمر كالتى:

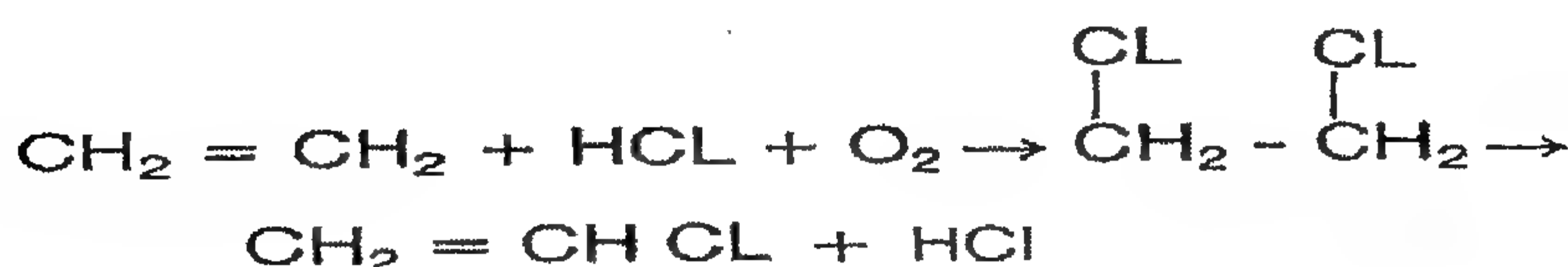


وتقترب خصائص الخيوط الصناعية المصنوعة من البولى فينيل كحول من خصائص الخيوط القطنية فى صفات إمتصاص الرطوبة حيث أنها تمتص حوالى 30 % ويمكن غسلها، كما أن لها ملمس الصوف.

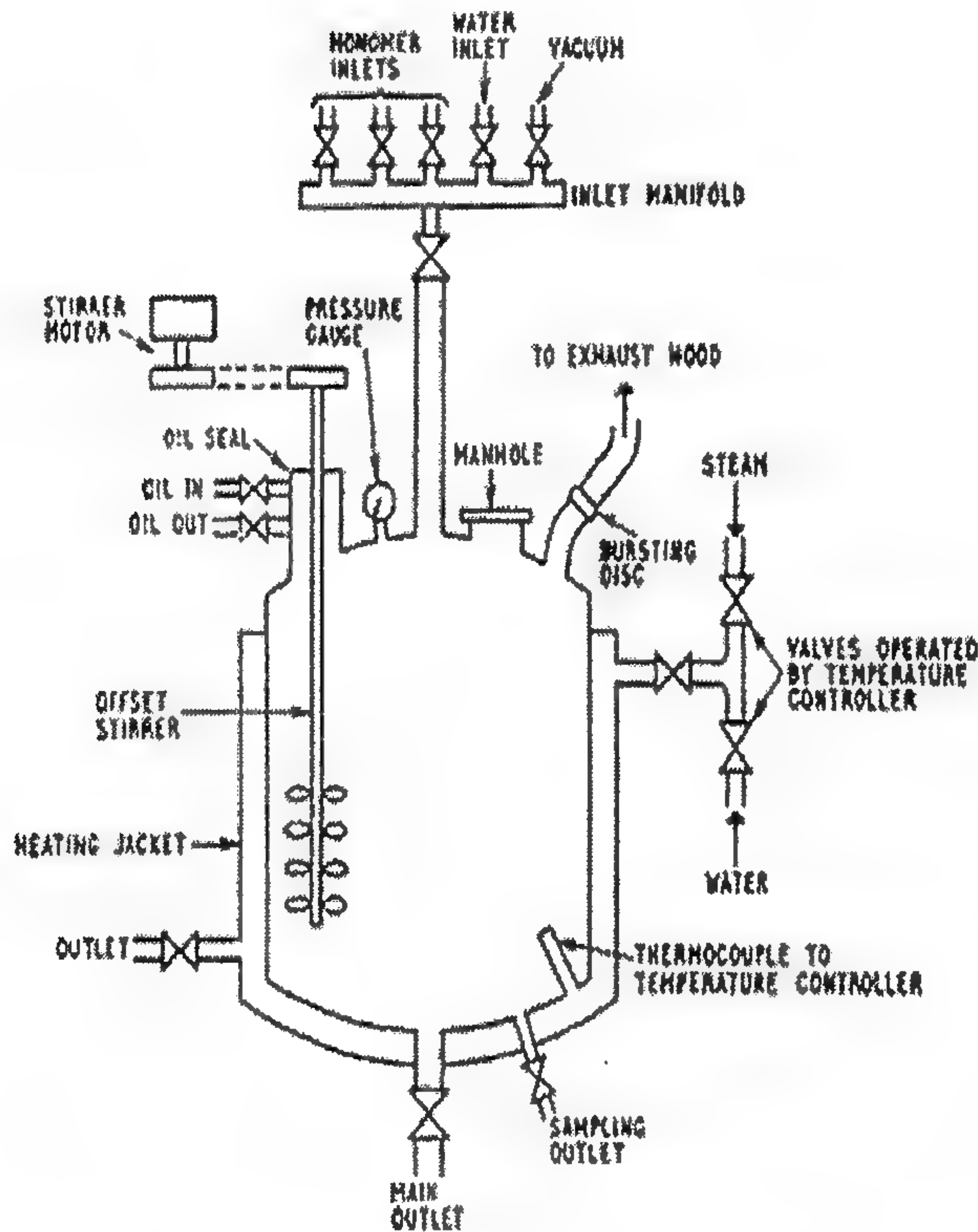
تاسعاً: بلاستيك كلوريد البولى فينيل (Polyvinyl Chloride (PVC)

يعتبر بلاستيك كلوريد البولى فينيل من بوليمرات الفينيل الهامة والتى تنتج من المشتقات البترولية ويأتى إنتاجه بالدرجة الثانية بعد البولى إيثيلين فى العالم.

يحضر من بوليمر كلوريد الفينيل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$ وهو غاز يحضر من الأيثيلين:



طرق البلمرة: تعتبر طريقة بلمرة المعلق هي الأكثر شيوعاً لبلمرة كلوريد الفينيل والبوليمر المنتج بهذه الطريقة هو الذى يستخدم فى عمليات التشكيل بالصب والبتق والدرفلة. وكذلك ينتج البوليمر بواسطة نظام المستحلب ويستخدم البوليمر الناتج فى تحضير البلاستوسول (البلاستيك السائل) والأورجانوسول، كما يمكن بلمرة كلوريد الفينيل بنظام بلمرة المحلول أو بلمرة المونومير الخالص.



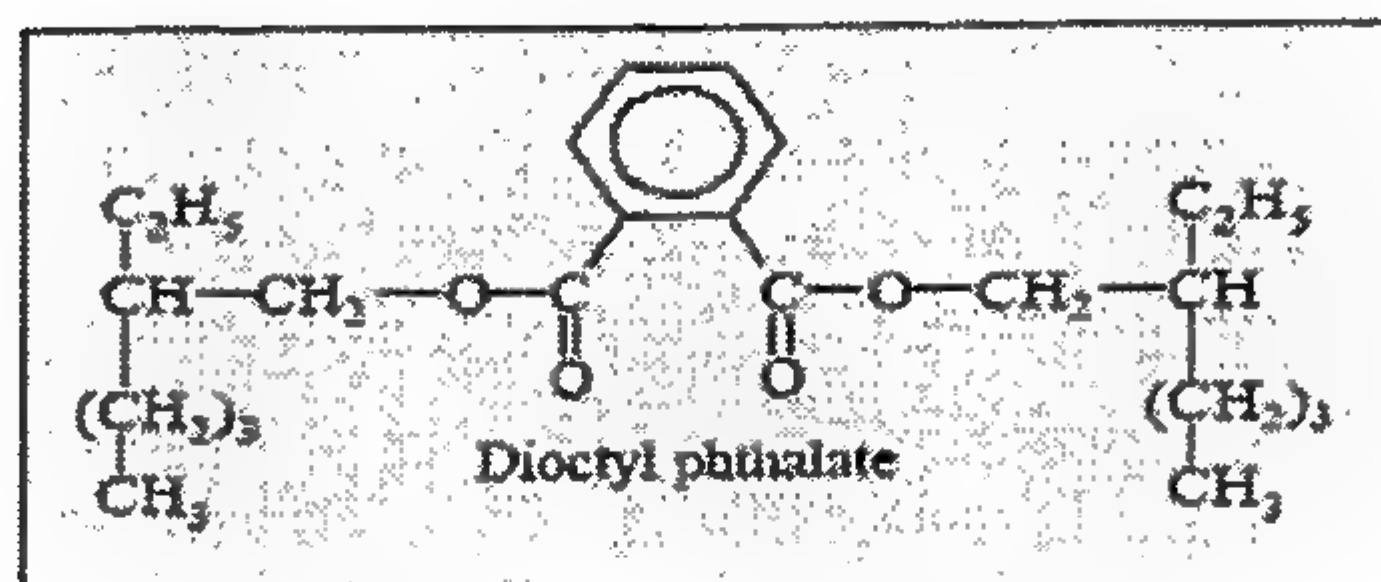
شكل (136) وعاء بلمرة كلوريد الفينيل بطريقة بلمرة المستحلب.

الصفات التركيبية والخواص: البوليمر يكون جزئياً من نوع السنديوتاكتيك ودرجة تبلورة منخفضة جداً نتيجة لوجود تفرعات طويلة على جانبي السلسلة، كما يميل البوليمر لتكوين مركبات متجمعة فى المحلول. والبوليمر غير ثابت عند درجات الحرارة العالية وكذلك عند تعرضه للضوء والحرارة، ولذلك يضاف للبوليمر عند تشكيلة مواد

مثبتة مثل أملاح الرصاص أو أملاح الباريوم أو القصدير أو الكاديوم والأوكسيدات والهيدروكسيدات الخاصة بالأحماض العضوية. وعند إنتاج البولي فينيل بدون خلطة بالمواد الملدنة يكون في صورة جامدة، وقد يخلط مع البوليمرات الأخرى لزيادة خواصه مثل الأيوكسي أو بوليمرات ABS PMMA، وقد يضاف إليها مواد مائلة مثل ألياف الصوف الزجاجي. يمكن تشكيل البوليمر المختلط بطريقة أسهل فمثلاً يؤدي خلط المونومير مع 5 - 40 % أسيتات الفينيل إلى زيادة درجة ثبات البوليمر تجاه التحلل. كما يمكن أن تتم البلمرة المختلطة مع كلوريد الفينيلين، والبوليمر المختلط الناتج له قوة شد أعلى من البوليمر الخالص. ومعظم إنتاج بوليمر PVC يكون في صورة البوليمر المتلدن (المخلوط) مع المواد الملدنة مثل تراي كريسيل فوسفات أو داي بيوتيل فيثالات أو تراي أوكثيل فوسفات، وتضاف المادة الملدنة إلى البوليمر وتخلط على الساخن. ويمكن خلط المستحلب مع المواد الملدنة لإنتاج البلاستوسول أو خلط البلاستوسول مع مذيب عضوي لأعطاء الأورجانوسول (كما يمكن إضافة مكونات أخرى للبلاستوسول والأورجانوسول تشمل مركبات تثبيت ومواد مائلة ومواد ملونة ومواد منشطة للسطح، ويمكن كذلك إضافة مواد نافخة). ويجب ملاحظة أن البوليمر لا يذوب في المذيب العضوي المضاف (كما في حالة الأورجانوسول) ولكن تكون له صفات الانتشارية. وعند تسخين هذه التحضيرات في عملية التشكيل ينصهر البوليمر (وعند تبخير المذيب في الأورجانوسول) وتعطى الشكل النهائي للمنتج البلاستيكي الذي يجري صبة.

العملية الإنتاجية المعتمدة على الأسيتيلين: تم تحضير كلوريد الفينيل في الثلاثينات من القرن الماضي بإضافة كلوريد الهيدروجين إلى الأسيتيلين. ويجري التفاعل في طور البخاري على عامل مساعد يتكون من كلوريد الزئبق المثبت على الكربون المنشط في درجة حرارة 100 - 180 م⁵ حيث تتباين درجة الحرارة حسب عمر العامل المساعد، فكلما طال عمر العامل المساعد فقد جزءاً من فعاليته. وللأحتفاظ بنفس سرعة التفاعل يجب رفع درجات الحرارة، ويعتقد بأن التفاعل يجري خلال مرحلة وسطية مكوناً مركب فاينيل الزئبقي ويتكون 1،1 داي كلورو إيثان كناتج عرضي. ولهذه العملية العديد

من الخصائص المرغوبة حيث تتكون من مرحلة واحدة، كما أن ظروف التفاعل معتدلة إذ لا تحتاج إلى حرارة لأن التفاعل طارد للحرارة، كما لا تتضمن العملية أى تبذير فى المواد المتفاعلة بمعنى أن الحصة الإنتاجية تصل إلى 100% كما يعنى ذلك أن جميع المواد الخام الأولية المستعملة فى التفاعل تظهر فى الناتج، ولكن نقطة الضعف فى هذه العملية هو اعتمادها على غاز الأستيلين الغالى الثمن.



بى. فى. سى. ملدن

صناعة كلوريد الفينيل من داي كلوريد الأيثيلين:

إن أول عملية استعملت لصناعة كلوريد الفينيل من الأيثيلين هي عملية داي كلوريد الأيثيلين الذى يعتبر مركباً وسطياً هاماً فى الكثير من الصناعات الأخرى. وخلال عملية داي كلوريد الأيثيلين يتفاعل الكلور مع الأيثيلين مكوناً داي كلوريد الأيثيلين (1،2 - داي كلوروإيثان) الذى يتحلل حرارياً مكوناً كلوريد الفينيل وكلوريد الهيدروجين. ويمكن إجراء عملية الكلورة فى الطور الغازى فى درجة حرارة تتراوح ما بين 90 - 130 م° وجرى التفاعل المتسلسل فى هذه الظروف بواسطة الجذور الحرة. ويستخدم فى التفاعل الكثير من المواد كعوامل مساعدة مثل كلوريد الكالسيوم، الحديد، أو أكسيد الماغنسيوم، ولكن وجود العامل المساعد هنا غير أساسى. وقد تجرى عملية الكلورة فى الطور السائل وعادة فى محلول داي - كلوريد الأيثيلين فى وجود كلوريد الحديد كعامل مساعد. وتتراوح درجة الحرارة المستعملة ما بين 50 - 70 م°. أما المرحل الثانية من العملية فهي مرحلة التحلل الحرارى لداي كلوريد الأيثيلين عند 500 م° وضغط جوى قدرة 25. ويمكن أن تجرى هذه الخطوة فى أنابيب فارغة، أو فى أنابيب مملوءة بالكربون النشط، ويكون التفاعل من النوع المتسلسل. وعلى الرغم من المحاسن الكثيرة لهذه الطريقة كاعتمادها على هيدروكربونات أرخص مما فى العملية المعتمدة على الأستيلين، إلا أن المأخذ الرئيسى عليها هو تحويل نصف كمية الكلور

الداخل في التفاعل إلى كلوريد الهيدروجين ولهذا السبب فهذه الطريقة محدودة الاستعمال . ولقد تم حديثاً التوصل إلى طريقة جديدة للتخلص من الكميات الكبيرة من كلوريد الهيدروجين وهي تسمى بطريقة ديكون والتي تعتمد على تحويل كلوريد الهيدروجين إلى كلور بواسطة التأكسد بالهواء في وجود كلوريد النحاس كعامل مساعد عند درجة حرارة قدرها 450م⁵ . أما عملية الأكسدة الكلورية للأيثيلين فهي تجرى في درجات حرارة أقل من تلك التي تجرى عندها طريقة ديكون إذ يستعمل في هذه العملية مزيج من كلوريد النحاسيك وكلوريد البوتاسيوم المستندة على مادة صلبة كعامل مساعد . ويعتقد بأن تحت ظروف التشغيل يكون المزيج الملحي جزئياً في الطور السائل ممتصاً على المسند الصلب .

ظروف بلمرة كلوريد الفينيل: ينتج بولى كلوريد الفينيل بإتباع ثلاثة تكنولوجيات مختلفة لكل منها سماتها المميزة وملائمة لإنتاج نوع معين من بولى كلوريد الفينيل المناسب لاستخدامات معينة، وأهم هذه التكنولوجيات هي :

البلمرة في المحلول العالق - بلمرة المستحلب - بلمرة الكتلة .

بلمرة كلوريد الفينيل في المحلول العالق؛

يكون كلوريد الفينيل في البلمرة العالقة على هيئة قطيرات عالقة في الوسط المائي وتحتوى هذه القطيرات على مواد بادئة . ويضاف إلى الطبقة المائية مادة عالقة وهذه قد تكون مادة صابونية ، أو من المواد النشطة للسطوح ، ويكمن دور هذه المواد في المحافظة على استقرار قطيرات المونومير ومنع التصاقها مع بعضها .

العوامل المؤثرة على البلمرة في المحلول العالق؛

تختلف بلمرة كلوريد الفينيل في المحلول العالق عن أنواع البلمرة الأخرى ، وذلك لأن كلوريد الفينيل لا يذوب في بولى كلوريد الفينيل الناتج ، لذلك ينشأ طوران حيث تبلغ نسبة حجم البوليمر في الطور المركز حوالى 6،0 وتبلغ النسبة الوزنية للبوليمر والمونومير في الطور المركز حوالى 70 % و 30 % على التوالى ، لذلك فعندما تبلغ نسبة تحويل المونومير إلى بوليمر حوالى 70 % لا يبقى أى جزء من المونومير في حالة الحرة (الطور المخفف) ، وإنما يتم إمتصاص الجزء المتبقى من المونومير من قبل البوليمر ، ولهذا السبب

يهبط الضغط الجزيئي للمونومير في مفاعل البلمرة عند بلوغ نسبة التحويل السابقة . ويتخذ الانخفاض في الضغط كأساس لمعرفة نسبة التحويل . فمثلاً يوقف تفاعل البلمرة عندما ينخفض الضغط في المفاعل إلى حوالى 4، 8 - 1، 4 جو ، ولهذا السبب فإن هذه البلمرة تتأثر بالكثير من العوامل ومن أهمها:

درجة حرارة التفاعل - طبيعة البادئات المستخدمة - نسبة الماء إلى المونومير المستخدم ونوعية الماء المستخدم - المواد المثبتة للعالق - سرعة وطبيعة المزج .

وهناك بعض العوامل المتعلقة بتكنولوجيا البلمرة مثل سرعة التبريد ، والعوامل المنظمة للبلمرة ، وعوامل إنهاء البلمرة ، وتفريغ نواتج البلمرة ، واستخلاص المونومير من آثار المونومير السامة ، وإزالة المواد العالقة أو الصابونية ، ثم فصل البوليمر من الماء وتجفيفه ، ثم الظروف المتعلقة بمرحلة النخل sieving والطحن grinding . وسوف نشير في السطور التالية إلى أهم هذه العوامل:

تأثير درجة الحرارة على بلمرة كلوريد الفينيل في المحاليل العالقة؛

تعتبر درجة حرارة البلمرة من العوامل الهامة المحددة لمعدل الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج ولزوجته النسبية ، ولهذا السبب يجب السيطرة على درجة حرارة البلمرة لأقل من واحد درجة مئوية لأن تفاعل البلمرة من التفاعلات الطاردة للحرارة . ويرافق بلمرة كلوريد الفينيل عادة حدوث ارتفاع مفاجيء لدرجة حرارة مزيج التفاعل في المراحل النهائية للبلمرة وذلك بسبب الزيادة المفاجئة لسرعة التفاعل ، والتي تعود إلى انفصال البوليمر عن المونومير نتيجة لعدم ذوبان البوليمر في المونومير ، وهذا يؤدي بدوره إلى انخفاض سرعة تفاعلات الانتهاء ويحدث هذا التغير المفاجيء قرب انتهاء تفاعلات البلمرة في المحلول العالق . ويمكن تفسير هذا الارتفاع المفاجيء في درجة الحرارة إلى استهلاك المونومير وأمتصاصه من قبل البوليمر في الطور المركز ، وقد يصل إلى حد يجعل كمية المونومير المتبقية غير كافية للتوصيل الحرارى بين دقائق البوليمر والوسط المائى المحيط بها ، ولذلك ترتفع درجة الحرارة داخل دقائق البوليمر العالقة ، وبذلك تزداد سرعة تفاعلات البلمرة ويتم التعجيل الذاتى لهذه البلمرة . كما يصاحب الارتفاع المفاجيء لدرجة الحرارة قرب نهاية عملية البلمرة ارتفاع

فى ضغط مراحل البلمرة ، وعلية فعند فقد السيطرة على درجة الحرارة يأخذ التفاعل مجرى انفجارى وتفقد السيطرة على التفاعل . وقد يكون ذلك بسبب وجود خلل فى نظام التبريد ، أو عند محاولة انجاز تفاعلات البلمرة فى وقت قصير . وعند حدوث الأرتفاع المفاجىء وخروج التفاعل عن نطاق السيطرة يمكن معالجة هذه الحالة الطارئة بفتح صمامات التنفيس venting valves وبذلك تتحرر كميات كبيرة من المونومير . أما فى حال عدم كفاية الأجراء السابق للسيطرة على التفاعل فيجب فى هذه الحالة إضافة مركبات لإنهاء تفاعلات البلمرة بغرض تجنب حدوث الانفجار فى المفاعل .

تأثير نوع المواد البادئة على بلمرة كلوريد الفينيل فى المحلول العالق؛

لطبيعة وكمية المواد البادئة تأثير كبير على بلمرة كلوريد الفينيل لأن سرعة تفاعلات البلمرة تتأثر بكمية البادىء المستخدم وسرعة تحللة . ويعبر عادة عن فعالية البادئات بدلالة نصف العمر ، حيث تزداد فعالية البادىء عادة كلما قصرت فترة نصف العمر . وتتأثر فعالية المواد البادئة بنوعية المواد المستخدمة فى البلمرة . ويستخدم عادة لبلمرة كلوريد الفينيل بادئات معينة قادرة على تكوين الجذور الحرة فى درجات حرارة منخفضة نسبياً بالرغم من أن مثل هذه البادئات تحتاج إلى فترة زمنية طويلة نسبياً للبلمرة لأن إجراء البلمرة فى درجات حرارة مرتفعة يؤدي إلى إنخفاض الوزن الجزيئى للبولىمر الناتج . وقد تم تطوير أنواع من البادئات قادرة على إتمام بلمرة كلوريد الفينيل فى وقت أقصر وفى درجات حرارة منخفضة نسبياً .

تأثير نوعية الماء ونسبة إلى المونومير على بلمرة كلوريد الفينيل؛

لنوعية الماء المستخدم فى بلمرة العوالق تأثير كبير على نظام البلمرة ، حيث أن وجود بعض الأيونات فى الماء يؤثر على حجم الدقائق فى المحلول العالق وكذلك على سرعة تفاعل البلمرة ، ولهذا السبب يجب استخدام ماء خالى من الأيونات deionised water وهو يسمى عادة ماء التوصيل conductivity water . ومن ناحية أخرى يجب السيطرة على نسبة الماء إلى المونومير والمستخدم عادة ما بين 3 ، 1 - 2 ويستعمل فى بعض الحالات نسب أعلى من ذلك بغرض الحصول على بولىمر لة مواصفات معينة ، وعلى سبيل المثال ، عند الرغبة

فى الحصول على دقائق من البوليمر ذات درجة عالية من المسامات -high degree of porosity. ومن العوامل الأخرى التى تتأثر بنسبة الماء إلى المونومير حجم الدقائق البوليمرية العالقة، وفعالية بعض أنواع العوامل المثبتة للعالق. ولكن من الناحية العملية يصعب السيطرة على تفاعل البلمرة عندما تكون هذه النسبة صغيرة بسبب صعوبة التخلص من الحرارة الهائلة المتولدة من تفاعلات البلمرة.

العوامل المثبتة للعالق:

يعتبر وجود هذه المواد شديد الأهمية فى بلمرة كلوريد الفينيل فى المحلول العالق لأنها تعتبر من العوامل المسيطرة على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئى للبوليمر الناتج. وتكون هذه المركبات عادة من صنف المركبات المحبة للماء hydrophilic ذات السلاسل الطويلة. ومن الأمثلة على المواد المألوفة الاستعمال لهذا الغرض ميثيل سليولوز وإيثيل سليولوز وبولى كحول الفينيل poly vinyl alcohol وهيدروكسى ميثيل سليولوز والجيلاتين وكوبوليمرات الأستيرين مع حامض الماليك styren-Maleic acid ولكل مركب من هذه المركبات تأثير معين على طبيعة البوليمر الناتج.

جدول رقم (44) بعض أنواع العوامل المثبتة للعواق

وتأثيرها على صفات بولى كلوريد الفينيل الناتج.

اسم المركب	تأثيره على الناتج
بس فينول -أ- داي جلايسيديل إثير المتكثف مع جلايكول البولى-إيثيلين.	الناتج يمتص بانتظام عند درجة حرارة الغرفة.
إيثيل هيدروكسى إيثيل سليولوز بوجود بيروكسيد α -هالولوريل كبادىء 3-halo-layryl peroxide	معدل قطر دقائق البوليمر 1,5 مم يمتاز البوليمر بلزوجة عالية جداً.
ميثيل سليولوز أو إيثيل سليولوز أو هيدروكسى ميثيل سليولوز.	بوليمر لة شفافية ممتازة.
بولى كحول الفينيل فى وجود بيروكسيد كلورو كابريل كبادىء.	لزوجة عالية، ذات درجة تلين محسنة
كلورو كابريل كبادىء.	مقاوم لفعل المذيبات
كوبوليمرات خلات الفينيل وكحول الأليل مع جلايكول البولى إيثيلين.	دقائق البوليمر مسامية منتظمة الحجم.

على سبيل المثال ، عند الرغبة في تحضير بوليمر مسامى يضاف عادة أنواع من المركبات المنشطة للسطوح . وعند الرغبة في تحضير بوليمر غير مسامى يستخدم في هذه الحالة إيثيل سليولوز . ولغرض المحافظة على فعالية هذه المركبات المثبتة للعوالق يجب السيطرة على حامضية المحلول ويستعمل لهذا الغرض عادة محاليل منظمة Buffer بغرض التحكم بحامضية وقاعدية المحلول ، ثم التحكم بحجم دقائق البوليمر الناتجة .

سرعة المزج :

لسرعة المزج تأثير كبير على حجم دقائق البوليمر الناتج ، فمن المعروف بأن سرعات المزج العالية جداً أو المنخفضة جداً تؤدي إلى اندماج الدقائق العالقة مع بعضها ، ولهذا السبب يجب اختيار السرعات الملائمة لكل نظام ويكون ذلك عن طريق التجربة . كما أن لسرعة المزج تأثير كذلك على السيطرة على درجة حرارة التفاعل ، أى انتقال الحرارة من الدقائق العالقة إلى الطور المائى .

العمليات التشغيلية لإنتاج بولى كلوريد الفينيل :

تتضمن وحدة إنتاج بولى كلوريد الفينيل الوحدات التالية: وحدة الماء الخالى من الأيونات ، وحدة البلمرة ، وحدة أستخلاص المونومير غير المتفاعل ، وحدة التجفيف ، وحدة تنظيف المفاعلات ، وحدة تلوين البوليمر والمضافات الأخرى .

وحدة الماء الخالى من الأيونات: تجهز وحدة بولى كلوريد الفينيل بالماء الخالى من الأيونات deionised water من وحدة خاصة لتنقية المياه وذلك لأن استخدام الماء العادى الذى يحتوى على الأملاح والأيونات يؤدي إلى إنتاج بوليمر له مواصفات تختلف عن المواصفات القياسية . وتجرى التنقية عادة بإستخدام راتنجات التبادل الأيونى ، ثم ينقل الماء المجهز إلى خزان المزج الابتدائى ويكون خاضعاً للسيطرة على مواصفات النوعية والكمية ، من حيث درجة حرارته والتي يجب أن تكون فى حدود 77 - 78 م⁵ ، ضغط الماء فى أنبوبة التجهيز ، درجة توصيلية الماء ولنقاوة الماء تأثير كبير على مواصفات البوليمر الناتج منها مثلاً تلوين البوليمر ، فقد وجد أن وجود أيونات الحديد تؤدي إلى تلوين البوليمر باللون البنى ، وقد تؤثر هذه الشوائب على سير تفاعلات البلمرة وذلك بتكوين نواتج عرضية ، كما أن وجود

الأيونات في الماء يؤدي إلى زيادة قابلية التوصيل الكهربى للبولىمر الناتج ، وهذا يؤدي بدوره إلى وجود تحديد وقيود على استخدام البولىمر الناتج فى صناعة الكابلات الكهربائية . ولقد وجد أن وجود الأملاح فى الماء يقلل من فعالية المادة المثبتة للعالق وبذلك يؤدي إلى التصاق الدقائق العالقة مع بعضها ، ومن ناحية أخرى فإن وجود الأيونات يؤثر أيضاً على المحلول المنظم . Buffer solution .

وحدة البلمرة: تتضمن وحدة البلمرة على عدد من المفاعلات المصنوعة من الصلب عديم الصدأ . تزود هذه المفاعلات بالمواد المختلفة الأساسية للبلمرة ومنها الماء الخالى من الأيونات والتي تضاف إلى المادة العالقة والتي قد تكون صلبة أو سائلة . ومن أكثر المواد العالقة استخداماً ميثيل سليولوز . ويجب أن تتم إضافة المادة إلى الماء الخالى من الأيونات فى خزان خاص يسمى بخزان المزج الأولى ببطء فى درجة حرارة تبلغ 88م⁵ . وبعد إتمام إضافة العالق يبرد المزيج بإضافة الماء البارد الذى تبلغ درجة حرارته 10م⁵ إلى المزيج . وفى هذه المرحلة يكون المزيج رائقاً ويضخ إلى المفاعلات ، ويجب أن يكون تركيز المادة العالقة المضافة دقيقاً لأنها من العوامل الهامة التى تحدد حجم دقائق البولىمر ، فإن زيادة تركيز المادة العالقة يؤدي إلى تكوين بولىمر ذى دقائق صغيرة والعكس كذلك . إن كبر حجم دقائق البولىمر يعنى زيادة مسامية البولىمر وزيادة قابليته لامتصاص اللدنات . ثم تضخ كميات محددة من كلوريد الفينيل النقى إلى المفاعلات . إن زيادة كمية كلوريد الفينيل تعنى زيادة غير اعتيادية فى حجم الدقائق والتي تؤدي إلى زيادة كمية المونومير غير المتفاعلة والتي تحتاج إلى إستخلاص . أما نقص كمية كلوريد الفينيل عن المقدار المحدد فهى تؤدي إلى تكوين دقائق بولىمرية صغيرة الحجم . ثم تفرغ المفاعلات من الهواء (الأوكسجين) الموجودة فى المفاعل عن 400 جزء لكل مليون جزء . وبعد هذه المرحلة يضخ محلول العامل المساعد (البادىء) إلى المفاعل من خلال فتحة خاصة فى المفاعل ، وتكون السيطرة على درجة حرارة المفاعلات بواسطة الماء الساخن والبارد ، حيث يسخن المفاعل فى البداية إلى درجة الحرارة التى يبدأ عندها البادىء بالتفكك مكوناً الجذور الحرة القادرة على بدء تفاعلات البلمرة . بعد ذلك يبرد مزيج التفاعل وتثبت درجة حرارة المزيج عند درجة حرارة محددة وهى تتراوح عادة ما بين 50 - 72م⁵ وفقاً لنوعية البولىمر الذى يتم إنتاجه . وتكون المفاعلات مزودة بمعدات للتحريك بغية المحافظة

على استقرار المحلول العالق ، والتحكم فى حجم الدقائق العالقة. ومن أهم العوامل البادئة المألوفة الاستخدام لبلمرة كلوريد الفينيل فى العوالق مركب أزوبس ايزوبيوتير ونتريل ، ودای (20 إيثيل - هكسيل) بيروكسى دای كربونات. إن كمية البادىء المضافة يجب أن تكون محددة بدقة لأن زيادة كمية البادىء تؤدي إلى سرعة التفاعل وزيادة كمية الحرارة المنبعثة من التفاعل ، وبذلك تصبح السيطرة على التفاعل صعبة ، وهذه التغيرات قد تؤدي إلى إرتفاع الضغط فى المفاعل لدرجة الخطورة. ومن المعروف أن بلمرة كلوريد الفينيل تعتبر من التفاعلات الباعثة للحرارة حيث تنبعث حرارة قدرها 1536 كيلوجول لكل كيلوجرام من البوليمر. ويضاف إلى المفاعل أيضاً بعض المواد الكيميائية القادرة على إزالة الأيونات الموجبة وخاصة أيونات الفلزات الثقيلة التى قد تتفاعل مع الجذور الحرة. ومن الأمثلة على المركبات التى تنسم بهذه الفعالية مشتقات دای أمين تترا حامض الخليك وتسمى هذه المركبات $-ch$ -lent. ويضاف إلى مزيج التفاعل بعض المواد الكيميائية التى تسلك كمحاليل منظمة Buffer solution وذلك لقابليتها على إزالة الهيدروجين والمحافظة على ثبات الرقم الهيدروجينى. وتستخدم لهذا الغرض بيكربونات الصوديوم. ويضاف إلى مزيج التفاعل بعض المركبات الكيميائية التى تستخدم لأعاقبة تكون الرغوة التى قد تتكون نتيجة لتولد الغازات ، وبسبب وجود بعض المواد الصابونية التى تسلك كمواثمة للعوالق ، وتظهر الرغوة عادة فى مرحلة استخلاص كلوريد الفينيل غير المتفاعل ، كما تظهر هذه الرغوة عند إمرار البخار من أسفل المفاعل لغرض تبخير المونومير. وبعد إضافة جميع المكونات تجرى البلمرة عند درجة الحرارة المرغوبة والتى يتم اختيارها طبقاً لنوعية البوليمر المطلوب إنتاجه لأن درجة حرارة البلمرة هى التى تحدد الوزن الجزيئى للبوليمر. وتستمر البلمرة إلى أن تبلغ نسبة تجويل المونومير إلى البوليمر أكثر من 70 % ، وعند هذه الدرجة من التفاعل يخفض الضغط داخل المفاعل وذلك لانتهاى المونومير الحى وأمتصاص المونومير غير المتفاعل من قبل البوليمر. لذلك يعتبر قياس الضغط داخل المفاعل وسيلة لتتبع سير تفاعلات البلمرة ، حيث أن الانخفاض المفاجئ فى الضغط يدل على نهاية تفاعلات البلمرة ، وتبلغ نسبة المونومير غير المتفاعل حوالى 10 - 15 % من مجموع المونومير المشحون إلى المفاعل ، لذلك عندما ينخفض الضغط داخل المفاعل تضاف بعض المواد القادرة على إنهاء تفاعلات البلمرة ، وتسمى هذه المواد

عوامل إنهاء البلمرة وهناك عدد كبير من هذه المركبات قيد الاستعمال وأكثرها شيوعاً هي 2،4،6 - تراى بيوتيل ثلاثى فينول . وتضاف عوامل إنهاء البلمرة إلى المفاعل عند انخفاض الضغط نتيجة لبلمرة ما يقارب 75 - 90 % من المونومير . وهناك بعض العوامل الموقفة للبلمرة تضاف فى الحالات الطارئة كما فى حالة حدوث ارتفاع مفاجئ كبير فى درجة الحرارة وعند عدم إمكانية السيطرة على التفاعل لسبب ما . ومن المواد المستخدمة لهذا الغرض α -ميثيل ستيرين . وبعد هذه المرحلة ينقل مزيج التفاعل إلى وحدة أستخلاص المونومير حيث يزال المونومير غير المتفاعل فى هذه الوحدة ليعاد استخداماً مرة ثانية . ويتم ذلك بإمرار بخار الماء الساخن إلى المفاعل من الفتحة السفلى للمفاعل على هيئة رذاذ ، وفى نفس الوقت يسخن المفاعل بواسطة إمرار الماء الساخن داخل الغلاف الخارجى للمفاعل . وبعد ذلك يفتح الصمام المؤدى إلى أنبوب استخلاص المونومير الذى ينقل الغازات غير المتفاعلة إلى خزان الفصل فى وحدة الأستخلاص . ويجب أن يكون المونومير المستخلص نقياً وخالياً من الشوائب التى قد تؤدى إلى بلمرة الذاتية مثل الهواء . ويلاحظ أن المفاعلات المتعددة فى وحدة التصنيع لا يتم شحنها فى وقت واحد بل هناك فارق زمنى بين كل مفاعل وآخر يصل إلى 80 دقيقة وذلك بغرض تنظيم مراحل إزالة المونومير ونقل النواتج إلى الخزانات الخاصة بها .

وحدة أستخلاص المونومير: بعد إضافة عوامل إنهاء البلمرة يجرى فصل المونومير غير المتفاعل من مزيج البلمرة والتى تتراوح نسبة ما بين 10 - 15 % . ويتحرر المونومير من مزيج التفاعل إما تحت تأثير الضغط فى المفاعل الذى يساعد على دفع المونومير إلى الأنبوب المؤدى إلى خزان الفصل ، أو يجرى فصل المونومير تحت تأثير ضغط بخار الماء الذى يمرر إلى المفاعل من فتحة خاصة فى أسفلة . ينقل قسم من بخار الماء إلى خزان الفصل إضافة إلى المونومير والذى بدوره يتكثف إلى ماء سائل فى حين أن المونومير يبقى على هيئة غاز ، وثمة نقطة جديرة بالاهتمام وهى تجنب صعود مكونات مزيج البوليمر الأخرى عدا المونومير وبخار الماء إلى خزان الفصل ، لأن تراكم بعض الشوائب الصلبة فى خزان الفصل وانتقالها منه إلى باقى أجهزة الوحدة من مكثفات ومكابس قد يؤدى إلى انسداد الأنابيب وتلف الأجهزة . ثم ينقل المونومير الموجود فى شكل غاز فى خزان الفصل إلى خزان تجميع المونومير وهو عبارة عن خزان مغلق لة غلاف خارجى مجوف يجرى فى داخله ماء للتبريد . وعادة ما يكون هذا

الخران تحت ضغط يكفى لخرن كلوريد الفينيل فى حالة السائلة. أما بخار الماء الموجود مع المونومير فبعد تكثفه يتجمع فى خزان التجميع كطبقة منفصلة. وينقل الماء السائل إلى خزان فصل ثالث بغرض تخليصة كلياً من كلوريد الفينيل الذى يذوب فيه بنسبة قليلة إذ تبلغ نسبة المونومير فيه حوالى 200 - 900 جزء فى المليون، أما الماء الخارج من وحدة الفصل فلا تتجاوز نسبة المونومير فيه 10 أجزاء فى المليون، لذلك يمكن تصريف هذا الماء بهذه النسبة القليلة إلى المجارى بدون أى خوف من حدوث التلوث.

وحدة الفصل والتجفيف: بعد استخلاص المونومير غير المتفاعل من البوليمر ينقل مزيج البلمرة إلى خزانات خاصة ويبقى فى هذه الخزانات فترة معينة من الزمن، وخلال هذه الفترة يمرر مزيج من الهواء الساخن وبخار الماء خلال محتويات الخزان هذه بغرض إتمام إزالة ما تبقى من كلوريد الفينيل السام. وبعد مكوث المزيج فى خزانات المزج للفترة الزمنية المحددة ينقل هذا المزيج وبصورة مستمرة إلى أجهزة الطرد المركزى وذلك لفصل المواد الصلبة عن السائلة، ثم تنقل المواد الصلبة الرطبة من جهاز الطرد المركزى إلى أجهزة التجفيف حيث تبلغ درجة الحرارة القصوى فى أجهزة التجفيف حوالى 70م⁵. وتعتبر عملية السيطرة على درجة حرارة الناتج فى المجفف هامة جداً فإذا كانت درجة الحرارة أعلى من هذه القيمة فإن ذلك يؤدى إلى إلتصاق البوليمر بجدران المجفف، كما تؤثر على خواص البوليمر وخاصة لونه وثباته الحرارى. وعندما تكون درجة الحرارة أقل من 60م⁵ يكون التجفيف فى هذه الحالة غير كامل. ثم ينقل البوليمر الجاف وتبلغ نسبة الرطوبة فيه 3، 0% وزناً بواسطة نظام هوائى خاص إلى خزانات الفحص وإلى محطات التعبئة والتخزين.

وحدة تنظيف المفاعلات: عند استخدام المفاعلات لعدة مرات تتخلف طبقة من البوليمر وتحيط بجدران المفاعل. وتعتبر عملية إزالة هذه الطبقات المتراكمة ضرورية جداً لأنها تؤثر على كفاءة تبريد مزيج التفاعل لأنها تعمل كعازل بين مزيج البلمرة وغطاء المفاعل الذى يحتوى على الماء الذى يقوم بعملية التبريد. ويستدل على ذلك من غرفة السيطرة وذلك بقياس درجة حرارة ماء التبريد، فإذا كانت أقل من الدرجة المحددة لها فيدل ذلك على وجود طبقة من البوليمر تحيط بجدران المفاعل، وفى هذه الحالة تكون عملية تنظيف المفاعل ضرورة لا بد منها. وتوجد عدة طرق لتنظيف مفاعلات البلمرة من آثار البوليمر المتصقة بجدران

المفاعل، أو على فتحات صمامات الأمان وفتحات الرذاذ أو الفتحات الأخرى. فقد تستعمل مذيبيات عضوية مثل داي كلوريد الأيثيلين، أو قد تستعمل بعض المواد الكيميائية التي تمنع إلتصاق البوليمر المتبقى على جدران المفاعل، وفي هذه الحالة يكتفى بضخ الماء لأزالة آثار البوليمر. وفي بعض الأحيان يطلى المفاعل من الداخل بمواد كيميائية تمنع إلتصاق البوليمر على جدران المفاعل. ويمكن أن يملأ المفاعل بالمذيب ويسخن المفاعل إلى درجة حرارة 82م⁵ مع التحريك. وبعد الفترة المحددة لتنظيف المفاعل يبرد المذيب إلى أن تبلغ درجة حرارة 50م⁵ وبعد ذلك تفرغ محتويات المفاعل وينقل المذيب إلى الوحدة الخاصة بإستخلاص وتنقية المذيب حتى يعاد استعماله لعدة مرات، وبعد ذلك ينظف المفاعل بواسطة الماء الخالي من الأيونات، أما المذيب الملوث فتجرى تنقيته وذلك بإمرار بخار الماء الساخن داخل وعاء الفصل الذي يحتوى على المذيب. وتبلغ درجة حرارة المزيج حوالى 85م⁵. وتحت هذه الظروف يتبخر المذيب وبخار الماء، حيث تمرر خلال مكثفات فيتكثف المزيج البخارى وينفصلان إلى طبقتين غير ممتزجتين طبقة المذيب إلى الأسفل والماء إلى الأعلى، حيث تفصل الطبقة السفلى ويعاد المذيب إلى خزان المذيب النقى لى يعاد استعماله، وعند تنقية أو أستخلاص المذيب لابد من تعيين الدالة الحامضية لمزيج الأستخلاص وذلك خوفاً من تفكك المذيب وتكوين حامض الهيدروكلوريد الذى يؤدي إلى حدوث مشاكل التآكل، ولغرض المحافظة على الرقم الهيدروجينى PH بين 9 - 11 تضاف كمية من الصودا الكاوية.

وحدة المضافات: يضاف إلى مسحوق بولى كلوريد الفينيل عدد من مواد الأضافة المختلفة لتكسب البوليمر خصائص معينة مثل إضافة المواد اللدنة Plasticizers والمواد الملونة، والمثبتات الحرارية، والمثبتات الضوئية، ومواد مضادة للفطريات، والمواد المانعة للهب، والمواد المبددة للشحنات الكهربائية (المستقرة) ومواد مضادة للأكسدة وغيرها من المضافات الضرورية للبوليمر. وتجرى عملية تركيب البوليمر compounding أى إضافة المكونات المختلفة إلى البوليمر فى أجهزة مزج وخط ذات سرعة مزج عالية. وتحدد كمية المواد المضافة ونوعيتها حسب مواصفات البوليمر المطلوبة واستخداماته المتوقعة. وبعد عملية المزج يجرى صهر البوليمر وبتقة إلى حبيبات جاهزة للتصنيع. وفيما يلى أهم المضافات:

أ- المواد اللدنة (المليينات) Plasticizers: عبارة عن مركبات ذات درجة غليان عالية نسبياً تكسب البوليمر خواص الليونة، وذلك لأنها تقوم بتقليل قوى التجاذب بين السلاسل البوليمرية وتخفيض درجة انتقال الزجاجي ودرجة انصهاره. وتؤدي اللدنات بشكل عام إلى زيادة المرونة والأستطالة وتقلل من درجة الحرارة اللازمة للتصنيع، كما تقلل من لزوجة مصهور البوليمر. ويوجد أنواع مختلفة من هذه المركبات يتم استعمالها بنجاح في الوقت الحاضر.

ب- المثبتات (stabilisers): تضاف إلى بولي كلوريد الفينيل أنواع مختلفة من المثبتات منها المثبتات الضوئية التي تزيد من ثبات البوليمر عند تعرضه إلى موجات الأشعة فوق بنفسجية، كما تساعد أيضاً على ثبات لون البوليمر عند تعرضه للحرارة، كما يوجد مثبتات حرارية تساعد على ثبات البوليمر عند تعرضه للحرارة العالية وتمنع تحلله لأن بوليمر بولي كلوريد الفينيل شديد التأثر بالحرارة ويتفكك محراراً غاز كلوريد الهيدروجين عند تعرضه إلى درجات حرارة أعلى من 150 م⁵

ونتيجة لهذا التفكك يتغير لون البوليمر حسب الترتيب التالي: أصفر - برتقالي - بني - أسود. ويؤدي حدوث هذا التحلل إلى انحطاط في الخواص الميكانيكية للبوليمر ويصبح هشاً. ويوجد عدد كبير من المركبات التي يتم استعمالها كمواد مثبتة لبولي كلوريد الفينيل ويمكن تقسيمها إلى خمسة مجموعات رئيسية وهي: أملاح الرصاص وصوابينها - أملاح الفلزات القلوية والترابية وصوابينها - أملاح الخارصين والكادميوم وصوابينها - مركبات القصدير - مركبات الأبيوكسي. وتتفاعل كافة مثبتات بولي كلوريد الفينيل مع كلوريد الهيدروجين وهذا هو العامل الوحيد الذي تتشابه فيه أنواع مختلفة من المركبات المثبتة. وتوجد بعض الدلائل التي تؤكد على دور كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد ذاتي. وبشكل عام إن إبطال تأثير كلوريد الفينيل هو أحد العوامل الهامة في فعالية العامل المثبت. ويعتقد بعض العلماء أن فعل المثبتات يتركز في تفاعل الروابط المزدوجة المتبادلة وبالتالي تشتت الروابط المزدوجة المتبادلة المسببة لتلون البوليمر عند الأنحلال. ويمكن عن طريق اختيار المادة المثبت يمكن تثبيت بولي كلوريد الفينيل ضد الأنحلال الذي يحدث أثناء تصنيع البوليمر. وهناك تباين كبير في فعالية

المواد المثبتة لهذا البوليمر تجاة الحرارة والضوء لذا فإن كربونات الرصاص القاعدية مثلاً تعطى ثباتاً جيداً تجاة الحرارة وثباتاً ضعيفاً تجاة الضوء، بينما كلورات الكاديوم تعطى ثباتاً أكبر تجاة الضوء وثباتاً أضعف تجاة الحرارة، ولذلك فتأثير مزيج من هذه المواد المثبتة يكون أعظم وأكثر فعالية، وبالتالي فغالباً ما يستعمل مزيج من المواد المثبتة ليكون أعظم وأكثر فعالية. أما الجرعة المستخدمة فتتباين أيضاً إذ تتراوح ما بين عشرة أجزاء لكل مائة جزء من البوليمر عند استعمال مركبات الرصاص، وحوالي 2.5 - 5 جزء لكل جزء من البوليمر من مركبات القصدير الغالية الثمن والشديدة الفعالية.

مواد الإضافة الأخرى: تضاف بعض أنواع المذيبات ومواد التشحيم إلى البوليمر لأنها تسهل عملية تصنيع البوليمر وإنسياب مصهورة بين الأجزاء المتحركة، ويستخدم لهذا الغرض بعض أنواع المواد الشمعية، كما يضاف إلى البوليمر أيضاً بعض المواد المضادة للفطريات التي تمنع تأثير البكتيريا والفطريات على المواد المزيّنة والمثبتات الأخرى. ويضاف إلى البوليمر بعض المواد المانعة للهب وهي عبارة عن مواد تمنع احتراق البوليمر بلهب، أى أن البوليمر ينطفئ إذا أزيل مصدر اللهب عنه. ومن الإضافات الأخرى المواد المبددة للشحنات الكهربائية المستقرة. وسبب أهمية هذه المواد هو أن بولى كلوريد الفينيل رديء التوصيل للكهربائية، لذلك فإن تكون الشحنات المستقرة على سطح المنتجات المصنوعة منه ستؤدى إلى تجمع الأتربة عليها وأتساخها. كما يضاف إلى البوليمر بعض المواد اللماعة وهذه تكسب المنتجات المصنوعة من البوليمر خواص لماعة وذلك بتحويل الأشعة فوق البنفسجية إلى ضوء أزرق فاتح. ويضاف إلى بولى كلوريد الفينيل الخاص ببعض الاستخدامات بعض المواد المائلة وهي تضيف إلى البوليمر بعض السمات والخصائص، ومن أكثر المواد المائلة المستخدمة لهذا الغرض إسود الكربون الذى يعمل كمادة مائلة وكمثبت للبوليمر من الأشعة فوق بنفسجية، كما يزيد من مقاومة البوليمر للحرارة العالية.

بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل: توجد مشكلة أساسية فى بلمرة الكتلة وهي زيادة لزوجة المحلول نتيجة لذوبان البوليمر فى المونومير مما يؤدى لصعوبة تبريد مزيج التفاعل، ولكن لا يعتبر ذلك مشكلة فى حد ذاته فى حالة بولى كلوريد الفينيل، وذلك لأن البوليمر غير ذائب فى المونومير ولذا يترسب البوليمر حال تكونه. إن المشكلة التى تواجه هذه العملية من الناحية

التقنية هي أن المونومير يمتص من قبل البوليمر بنسبة عالية فعندما يتحول 20 % من المونومير إلى البوليمر لا يبقى هناك وسط سائل إذ أن مزيج التفاعل يتحول إلى شكل مسحوق . ولقد تم تطوير طريقة الصناعة بحيث يجرى التفاعل أولاً في مفاعل أعتيادي إلى أن يتحول حوالي 7 % من المونومير إلى بوليمر ثم يتم التفاعل في مفاعل الضغط Autocave الذي يتم فيه التحريك بواسطة صفائح خاصة في المفاعل . وتجرى هذه العملية كذلك بنظام الوجبات (النظام المتقطع Batches) . وتمتاز هذه الطريقة بشفافية البوليمر ، بالإضافة إلى التخلص من التلوث الناجم عن بقايا المادة العالقة.

الأستخدامات الصناعية لبلاستيك كلوريد البولي فينيل PVC: لقد دخل بولي كلوريد الفينيل مجالات الحياة المختلفة حيث استخدم خلال فترة الحرب العالمية الثانية كبديل للمطاط . كما دخل كمادة هامة في الصناعات الأنشائية وفي التغليف وصناعة المعاطف الطرية ، وكمادة عازلة للأسلاك الكهربائية والكابلات ، وكأغطية للأرضيات وفي صناعة السيارات ، كما يستخدم بشكل واسع النطاق في صناعة الأنابيب الصلدة وفي صناعة إطارات النوافذ والأبواب ، كما أصبح ينافس المطاط في العديد من الأستخدامات المطاطية لما له من صفات ممتازة من ناحية العزل الكهربى العالى ومقاومة الشديدة للقشط وأمتصاصية المنخفض للرطوبة ومرونة جيدة ضمن مدى واسع من درجات الحرارة ، ولذا يستعمل بكثرة في أغراض العزل الكهربى إلى 600 فولت ودرجات حرارة تبلغ أكثر من 100م⁵ ، كما يستخدم في صناعة الأرضيات الرقيقة والمرنة لتغطية أرضيات المستشفيات وقاعات المسارح لكون هذه المادة هادئة ومريحة تحت الأقدام ، كما يمتاز البوليمر بمقاومة للماء والقلويات والأحماض والكحولات والزيوت والمركبات الهيدروكربونية الأليفاتية ، كمت يستخدم كذلك في صناعة الرقائق ، وفي صناعة العبوات اللازمة لتعبئة المواد الغذائية . ويتم تشكيل كلوريد البولي فينيل بالدرفلة Calendering لصناعة الجلد الصناعى وإنتاج أرضيات الفينيل ، أو في صورة فيلم أو مسطحات ، وتكون هذه البوليمرات ملدنة بنسبة 20 - 30 % بمركب داي أوكثيل فيثالات مثل ستائر الحمامات وغيرها . كما يستخدم في عمليات التشكيل بالبتق لتغليف الأسلاك والكابلات الكهربائية وتحتوى الخلطة المناسبة على البوليمر + 30 % مادة ملدنة + 5 % مادة مثبتة + آثار من مواد ملونة ومواد مالئة . وهذه المواد التى تنتج غير قابلة

للاحتراق إذا أضفنا مركبات الفوسفات كمادة ملونة. وتبقى خلطة البولييمر مباشرة حول الأسلاك والكابلات عند درجة حرارة 180 م⁵. كما يستخدم بولييمر PVC بنسبة كبيرة في تبطين الأقمشة لإنتاج الشمعات، كما يستخدم في عمليات إنتاج الأرضيات الفينيل وتحضر من فرش البلاستوسول على قواعد ورقية. ويستخدم كذلك في الصناعات الإنشائية لصناعة أنابيب مقواة لنقل الغازات المضغوطة ولأستخدامات الضغط المخلخل، وصناعة أنابيب PVC المرنة المستخدمة لرش الحدائق، وفي عمل صفائح لأغراض العزل وعمل القواطع. كما يستخدم في صناعة لعب الأطفال والألياف وشباك صيد الأسماك، والرغوة الأسفنجية الصلابة والمرنة، وصناعة الجلد الصناعي لأحذية وكعوب الأحذية، وصناعة أقمشة للترشيح في العمليات الصناعية.

عاشراً: بلاستيك البولي تترافلوروايثيلين (التفلون) (Polytetrafluoro Ethylene)

يحضر المونومير من غاز تترافلوروايثيلين ($CF_2=CF_2$) وهو غاز غير سام يغلي عند درجة حرارة - 76 م⁵ ويمكن إنتاجه من التحلل الحراري لمركب الكلوروداي فلوروميثان. كما يمكن بلمرة المونومير بواسطة الجذور الحرة عند درجات الحرارة العالية، كما يمكن استخدام المواد المؤكسدة المختزلة مع فوق أوكسيد الهيدروجين (نظام الأكسدة والأختزال). الصفات التركيبية: له درجة تبلور عالية جداً والتفرعات غير موجودة على جانبي السلسلة من جزئ البولييمر، كما أن له تركيب منتظم. وهو بولييمر خطي التركيب تصل درجة التبلور فيه من 93 - 98 %. ودرجة انصهاره عالية جداً تصل إلى 237 م⁵ وتصل كثافته إلى 2،3 جم/سم³ ولزوجته البولييمر عالية كما أنه لا يسهل بسهولة. ويتحلل بالحرارة العالية ويتكسر إلى صورة المونومير، وله درجة عالية لمقاومة الكيماويات والمذيبات العضوية إلا أن الفلزات القلوية المنصهرة أو الذائبة في سائل النشادر هي التي تؤثر فيه. والبولييمر لا يتأثر بالماء الساخن وبخارة ولو تعرض له لمدة شهر، كما أن البولييمر له ملمس شمعي وله صفات عزل كهربى كبيرة.

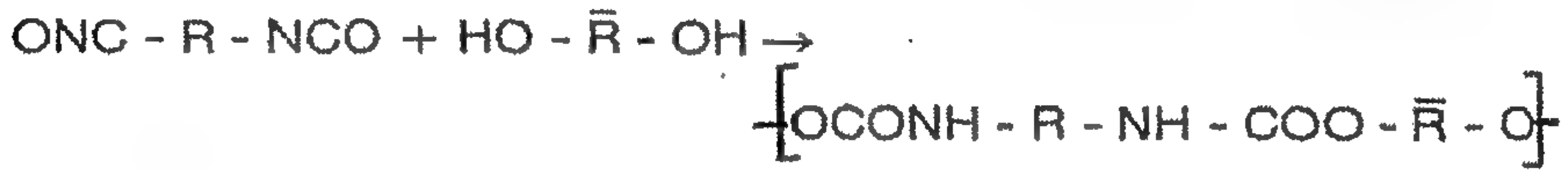
عمليات التشكيل في الصناعة: نظراً لأن بولييمر البولي تترافلوروايثيلين لا يذوب في أى مذيب عضوى ولا يسهل عند انصهاره بسهولة لذا فإن له طريقة خاصة للتشكيل ولا تناسب الطرق العادية للتشكيل المستخدمة مع مواد البلاستيك الأخرى، وتعتمد هذه الطريقة على

الضغط على البوليمر وهو في صورة حبيبات أو مسحوق بضغط قدرة 907 كجم/البوصة المربعة عند درجة حرارة الغرفة لتكوين الشكل النهائي المطلوب بصورة دائمة. وكذلك يمكن التشكيل بالضغط في الدرافيل ويمر بعدها على فرن لتسخينة لدرجة حرارة عالية ليثبت شكله في صورة الألواح المطلوبة.

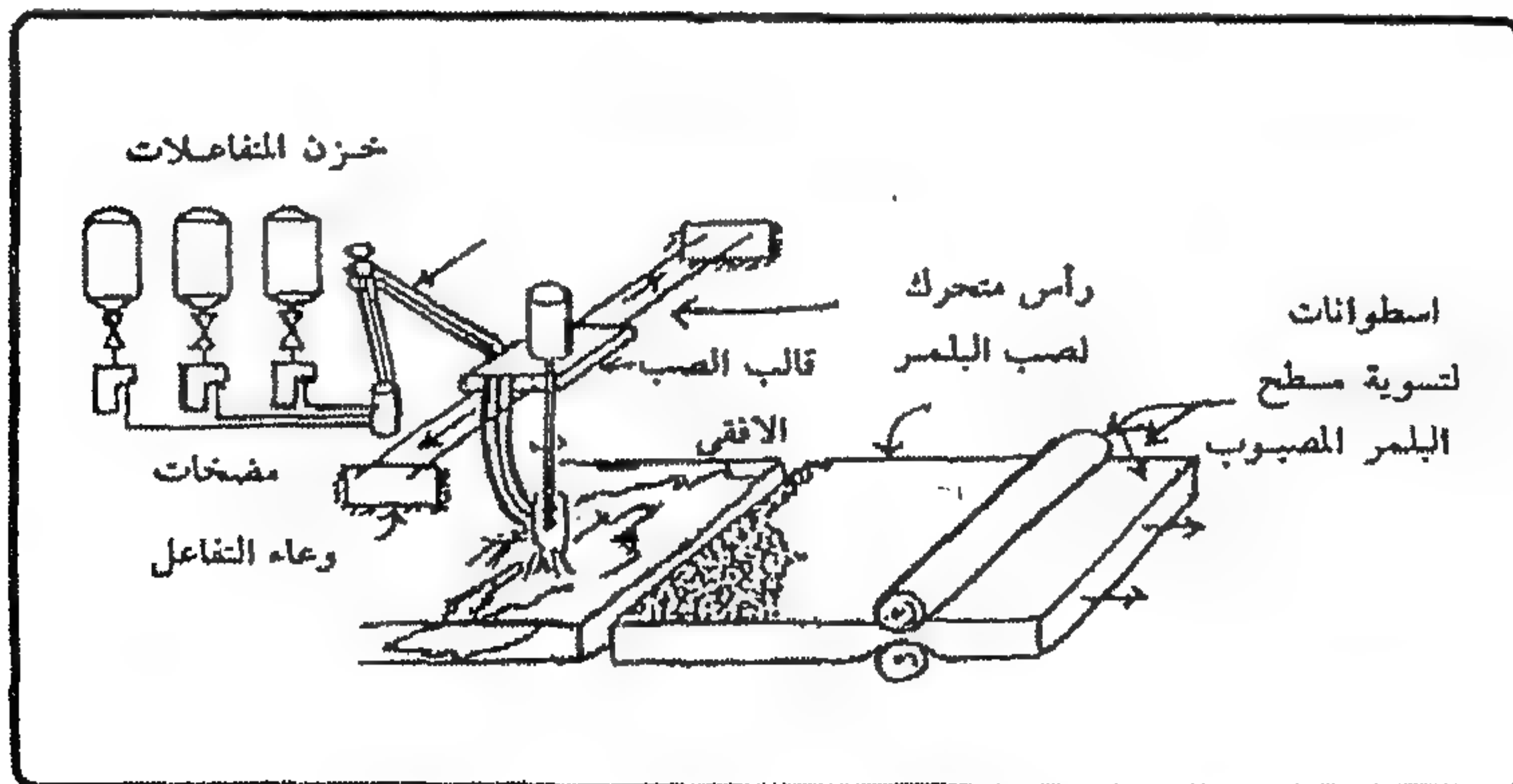
أستخدامات بلاستيك بولى تترافلوروايثيلين (التفلون): يستخدم عندما تتطلب الحاجة إلى بلاستيك قوى متين جامد يتحمل درجات الحرارة العالية ويتوفر فيه صفات العزل الكهربى الممتازة، ويستخدم لتغطية الأسلاك والكابلات الكهربائية والدينامو والمحولات والملفات. كما يستخدم فى صناعة الأوعية التى تستخدم لتعبئة الكيماويات مثل المضخات وحشو الصمامات وتغطية الرومان بلى الذى لا يحتاج إلى تشحيم. كما يستخدم فى تبطين الصوانى وأدوات المطبخ التى لا يلتصق بها الطعام. ويستخدم فى صورة ألياف صناعية لإنتاج الأحزمة والمرشحات الخاصة بالمضخات.

أحد عشر: بلاستيك البولى يوريثان

ينتج هذا البوليمر من بلمرة مركب ثنائى أيزوسيانات $diisocyanate$ مع مركب إيثيلين جليكول $ethylene glycole$



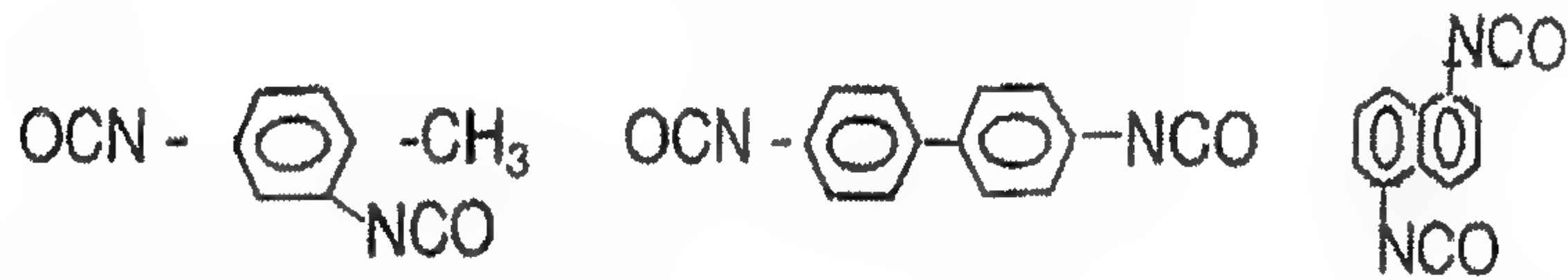
ويستخدم البوليمر صناعياً فى خمسة استخدامات: مواد رغوية (الأسفنج الصناعى) / الألياف الصناعية (الخيوط) / مادة مطاطية / مواد تغطية / جلد صناعى.



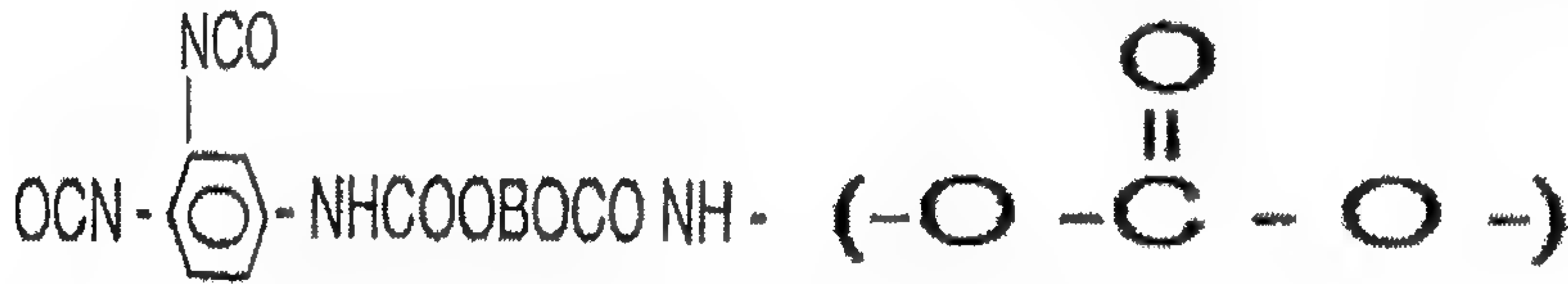
شكل رقم (137) مخطط يوضح العملية المستمرة لإنتاج البولى يوريثان الرغوى.

1 - الأستخدام كمواد رغوية ومواد مطاطية: قد تكون هذه المواد إما في صورة رخوة أو صورة جامدة ويتم التحضير كالآتي: أ- تحضر مادة متوسطة من بوليمر منخفض الوزن الجزيئي من 1000 - 2000 وتكون لة مجموعات هيدروكسيلية على طرفي سلسلة البوليمر. ويمكن أن يكون هذا البوليمر عبارة عن بوليمر بولي أستر يتكون من تفاعل مونومير إيثيلين جليكول مع حامض الأديبيك، أو يمكن أن يكون بولي إثير أو خليط من البولي أستر والبولي أميد.

ب- هذا البوليمر المتوسط (يرمزلة بالرمز B) يترك ليتفاعل مع مونومير داي ايزوسيانات لتعطى بوليمر في مرحلة أولية Prepolymer ويكون مونومير الداي ايزوسيانات المستخدم إما (4.2 طوليو داي أيزوسيانات) أو (4.4 بنزيدين داي أيزوسيانات) أو (5.1 نافثالين داي أيزوسيانات) وهى على الترتيب من الشمال لليمين:



وبإستخدام مونومير 4،2 طوليو داي ايزوسيانات يمكن تمثيل البوليمر الناتج من تفاعل البوليمر المتوسط (B) كما يلى:



ج- يسوى البوليمر الناتج فى المرحلة الأولية من خلال عملية فلكنة خلال مجموعات الأيزوسيانات بتفاعلها مع جليكول أو داي أمين أو حامض ثنائى أو كحول أمينى. وإذا استخدم الماء فإن غاز ثانى أوكسيد الكربون ينتج من تفاعل الماء مع مجموعة (NCO) خلال عمليات تكوين الروابط العرضية ويتسبب هذا الغاز فى نفخ البوليمر وإنتاج المادة الرغوية. $\text{R-NCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-NH}_2 + \text{CO}_2$

ويمكن إستخدام مذيب عضوى وتبخيرة فى البوليمر لإنتاج الرغوة بدلاً من ثانى أوكسيد الكربون. ويتميز البولي يوريثان الصناعى بدرجة عالية من المطاطية، ودرجة عالية من مقاومة الزيوت والشحوم والمذيبات العضوية. ويستخدم فى صناعة النعال وكعوب الأحذية وكذلك فى صناعة الأحذية الحديثة، وفى كل أغراض التنجيد وكبديل للأسفنج الصناعى.

2 - الألياف الصناعية: Synthetic Fibers ينتج البوليمر في صورة خيوط لإنتاج خيوط مطاطة تستخدم في نسيج ملابس الاستحمام وغيرها. وقد حلت محل خيوط المطاط العادى وتعرف باسم خيوط سباندكس Spandex

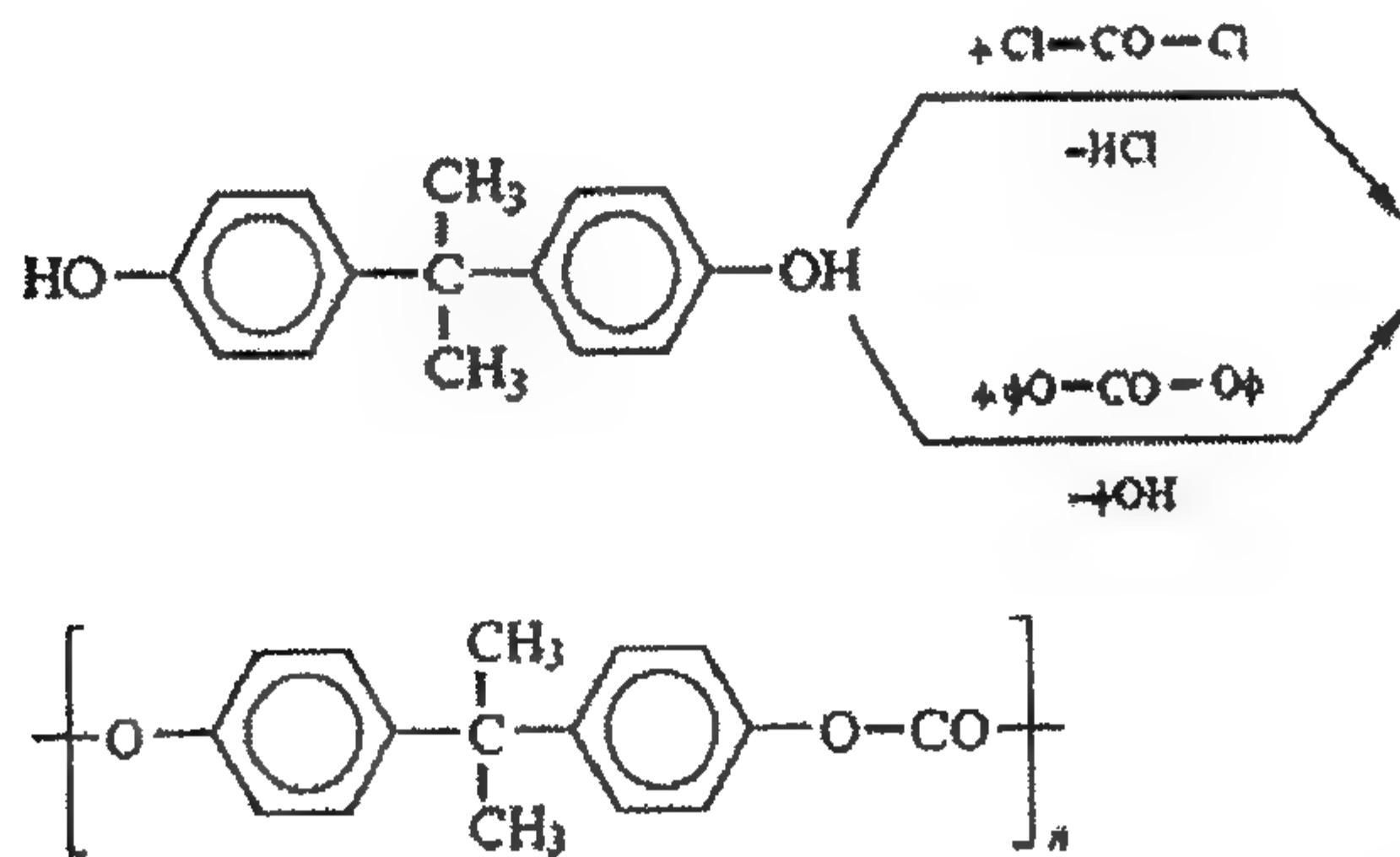
3 - مركبات التغطية: تستخدم مواد التغطية في تغطية أرضيات الملاعب والمراقص لمقاومة البولى يوريثان العالية للأحتكاك. كما يستخدم في تغطية قضبان المغناطيس التى تستخدم فى التقلاب الكيميائى كما يدخل فى الاستخدامات البحرية والملاحة لشدة مقاومتة للعوامل الجوية.

4 - الجلد الصناعى: يستخدم البولى يوريثان فى صورة تركيبية تتكون من طبقتين وتعطى شكل الجلد الطبيعى ويستخدم فى صناعة الأحذية الغالية الثمن العالية الجودة. ويتكون هذا الجلد الصناعى من طبقة أساسية وسطى تغطى من جهتها بشبكة غير منسوجة من ألياف التفلون، ثم يغلف الجلد المحضر بالبولى يوريثان المسامى. ويخرم الجلد بالأبر الدقيقة لأيجاد منافذ للتهوية ثم تغلف بعد ذلك بطبقة ثانية من البولى يوريثان المسامى مخلوطاً بمعة نسبة بسيطة من كلوريد البولى فينيل. وفى بعض الأحيان تضاف طبقة من نسيج بين طبقة التغطية النهائية والطبقة الأساسية.

أثنا عشر: بلاستيك البولى كربونات

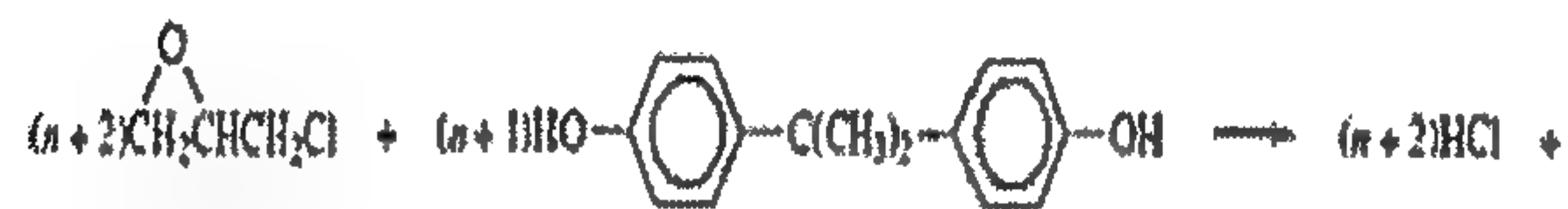
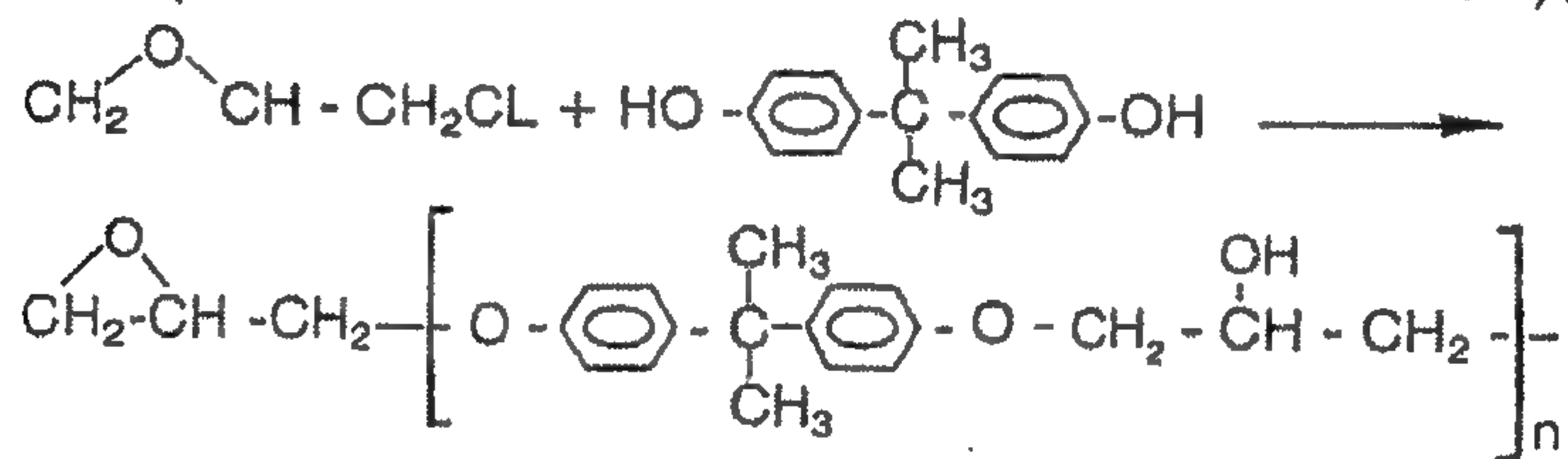
يتميز هذا البوليمر بوجود المجموعة التركيبية المتكررة التالية:
وأهم أنواعه يحضر من تفاعل الفوسجين $\text{Cl}-\text{C}=\text{O}-\text{Cl}$ مع مركب بس فينول (bis phenol) و (4.4 - داي هيدروكسى داي فينيل 2-و-2 بروبان).

$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{Cl}-\text{C}=\text{O}-\text{Cl} \rightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{HCl}$$



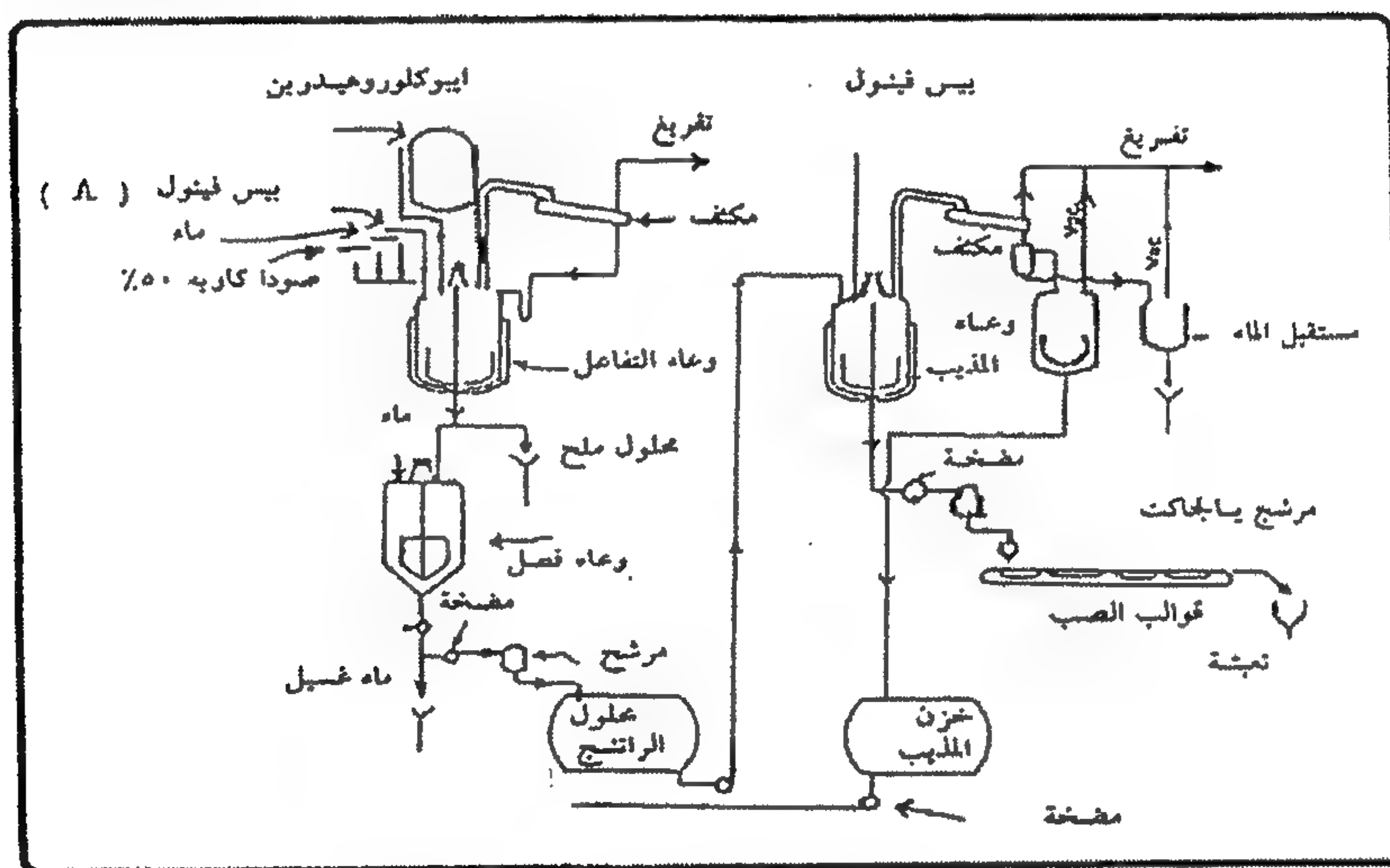
استخدامات بلاستيك البولى كربونات: تصنع منة أجزاء التليفونات وأغلفة الماكينات المستخدمة فى المكاتب وفى أدوات الأمان ، وفى تشييد المباني الحديثة كأسقف أو جوانب شفافة.

يتم تحضير راتنجات الأيبوكسى والتي أساسها البولى إثيرى بتكثيف مركب إيبى كلوروهيدرين epichlorohydrine مع مركب بس فينول bis phenol ومع استعمال زيادة من الإيبى كلوروهيدرين لترك مجموعة الأيبوكسى على كل طرف من أطراف سلسلة البوليمر الناتج (يكون بوليمر لة وزن جزيئى صغير لأنه يمثل مرحلة أولية).



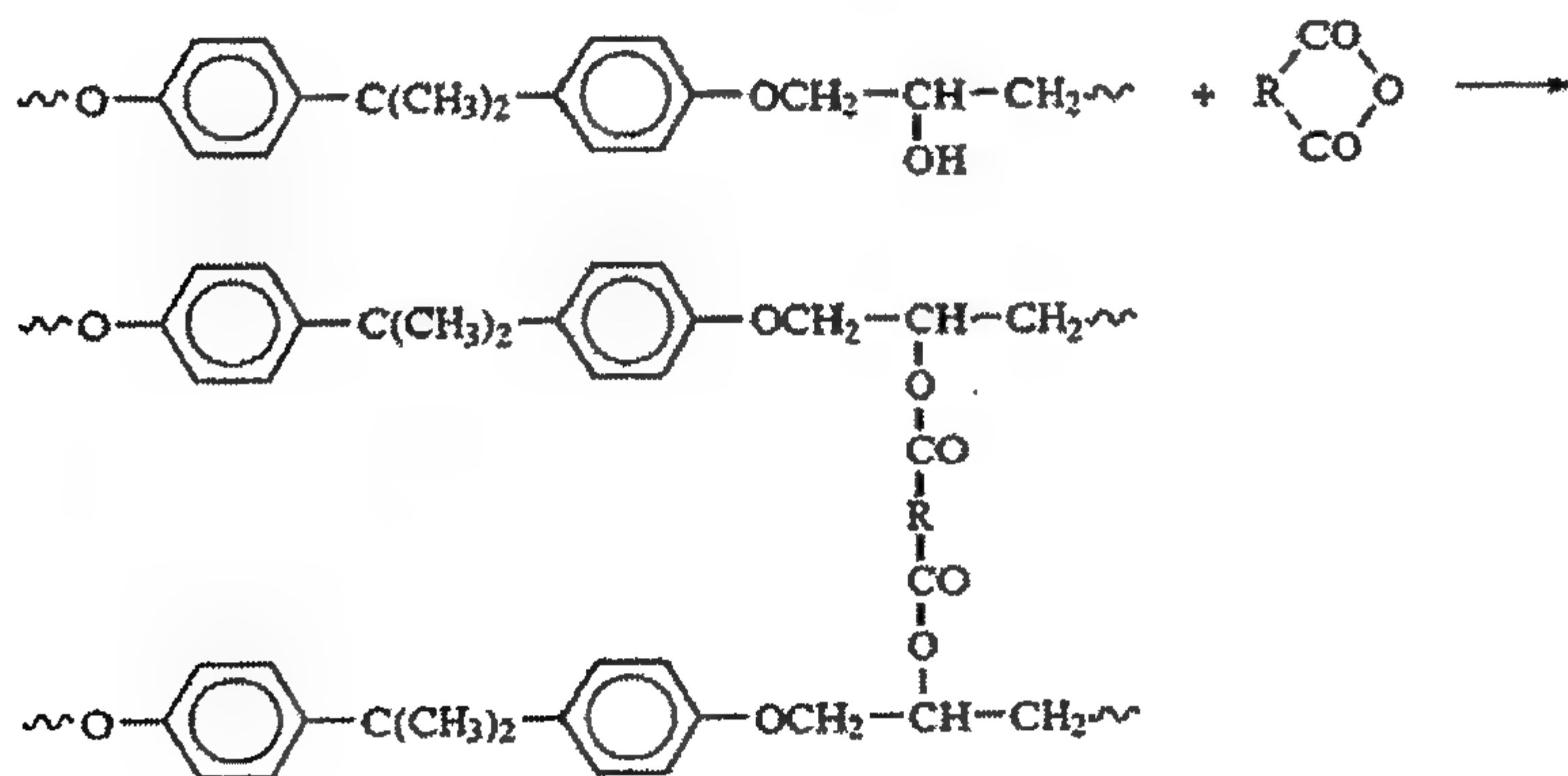
475

الموجودة تحتوى على مونومير بس فينول A لأنه رخيص الثمن . ويتم تسوية البوليمر الناتج فى المرحلة السابقة وذلك بتفاعلة مع بعض المواد الأخرى المتنوعة مثل الداى أمين ، بولى أميد ، بولى سلفيد ، يوريا ، فينول فورمالدهيد ، الأحماض ، أنهيدريد الأحماض خلال تفاعلات تكثيفية مع مجموعات حلقات الأيبوكسى الموجودة على طرفى سلسلة البوليمر الناتج فى المرحلة الأولية . كما يمكن أن تتم عملية التسوية خلال عملية حفز بالكاتيونات بإستخدام أحماض لويس مثل BF_3 حيث يتسبب فى تكوين وصلات بولى إيثير بين مجموعات الأيبوكسى .



شكل رقم (138) مخطط يوضح إنتاج راتنج الأيبوكسي.

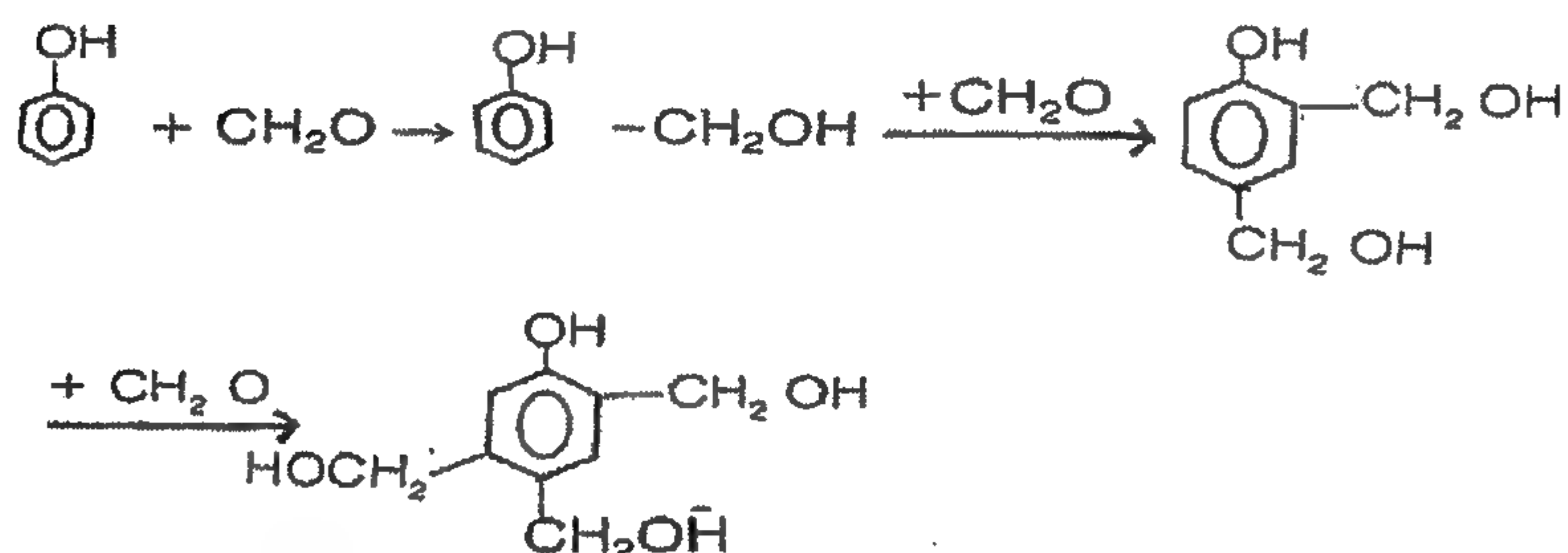
تسوية راتنجات الأيبوكسى: يعتبر الفيثاليك أنهيدريد من أكثر عوامل التسوية المستخدمة وذلك على الرغم من وجود أحماض أنهيدريدية أخرى مثل تتراهدروفيثاليك، ناديك ميثيل، أنهيدريدات كلوروانديك وذلك خلال تطبيقات مختلفة نوعية.



إستخدامات راتنجات الأيبوكسى: تستخدم فى عمليات التغطية والتي تعطى صفات جمود ومتانة مطاطية مقاومة للكيماويات. يمكن تشكيلة بالصب أو بالتطبيق لأنتاج أدوات مقاومة من الألياف الزجاجية ذات الصفات الميكانيكية العالية مثل الأدوات التى نحصل عليها من البولى إستر غير المشبع والقوى ولكنها عالية الثمن. كما يستخدم فى صناعة الأرضيات، وتغطية الطرق السريعة، وصناعة المواد اللاصقة، وكمواد مثبتة لبوليمرات الفينيل.

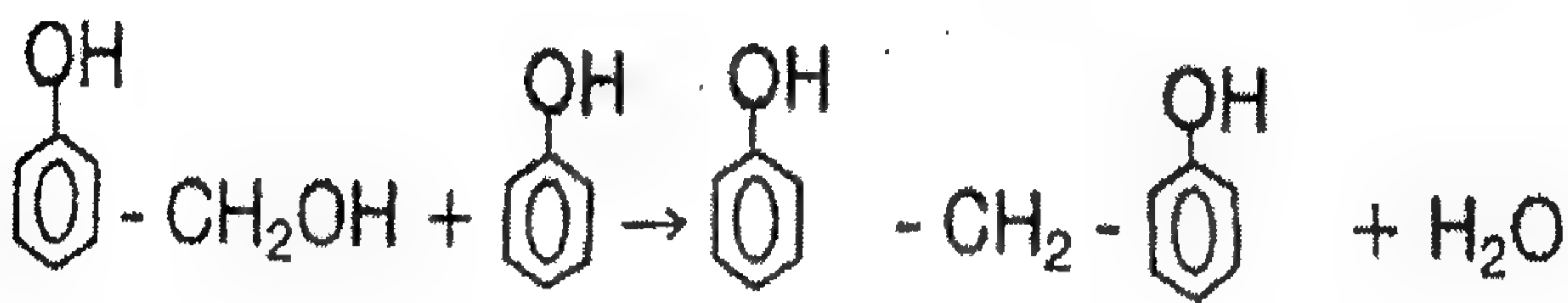
رابع عشر: الراتنجات المستقرة بالحرارة Thermosetting Resins

1 - الفينول فورمالدهيد: يتفاعل الفينول مع الفورمالدهيد ليعطى مركبات تكثيفية، والعامل الحفاز المستخدم إما أن يكون حامض أو قاعدة. وتعتمد طبيعة الراتنج المنتج على نوع العامل الحفاز وعلى النسب الجزيئية بين المتفاعلين (الفينول والفورمالدهيد) ويتم التفاعل على عدة خطوات هى: أ- تكوين الميثيلول وهى مركبات إضافية ويتم هذا فى مكان الأورثو والبارا من حلقة البنزين فى مركب الفينول.

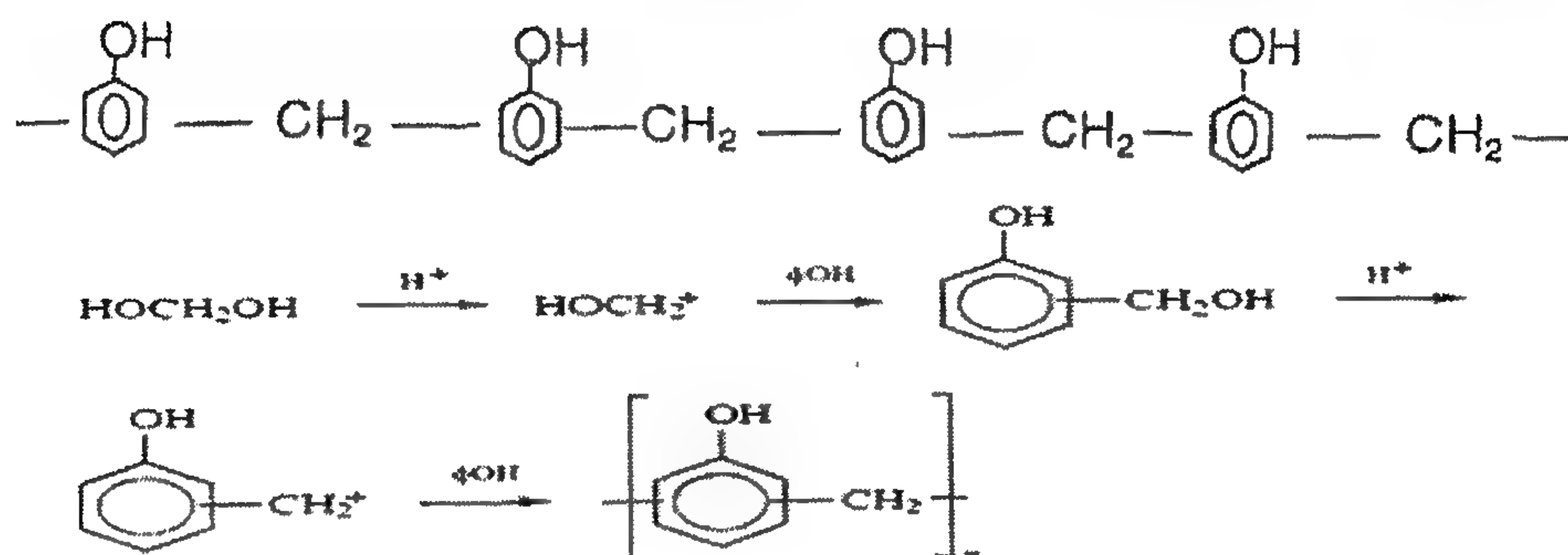


وهذه المنتجات التى تتكون تحت ظروف حامضية أو قلوية تعتبر المونوميرات لعملية البلمرة التالية:

ب- تحضير النوفولاك Novolac : يتكثف الميثيلول مع الفينول أولاً لتكوين داي هيدروكسى فينيل ميثان.

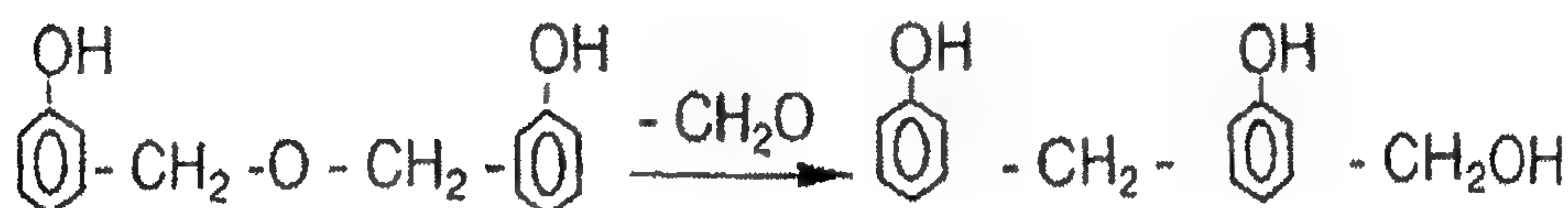


وعند استمرار التكثيف تتكون روابط الميثيلين بين حلقات البنزين وتعطى البوليمرات المعروفة بإسم النوفولاك وهى بوليمرات خطية تلين بالحرارة.



نوفولاك الفينول

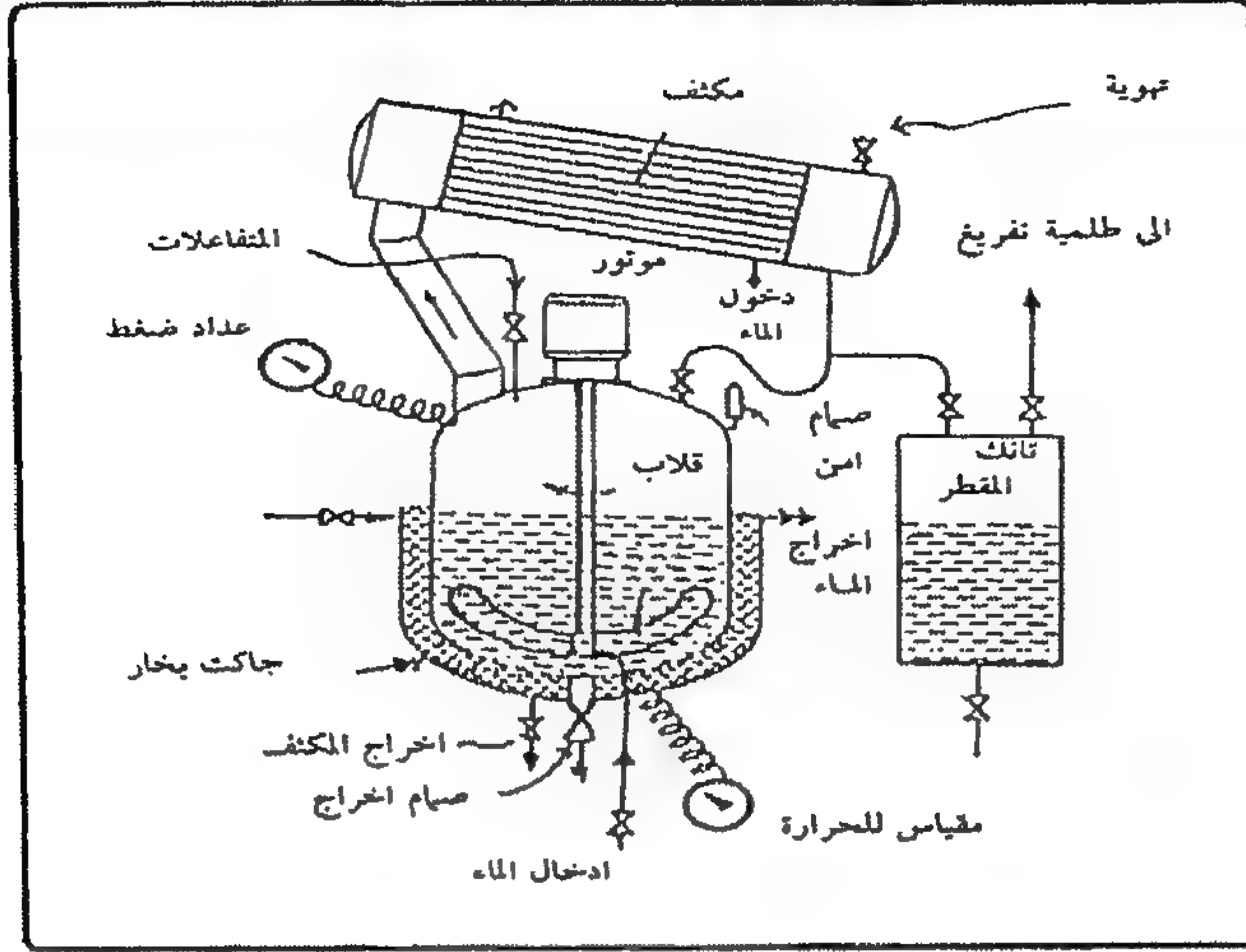
ج- تكوين الريسولات: تتم هذه الخطوة فى وجود عوامل قلوية وإضافة كمية أخرى من الفورمالدهيد ويحدث تحت هذه الظروف أن يتكثف الميثيلول فينول إما من خلال روابط ميثيلين أو روابط إيثير وفى الحالة الأخيرة فإنه يتكون نتيجة لفقد جزيء الفورمالدهيد مع إنتاج رابطة ميثيلين.



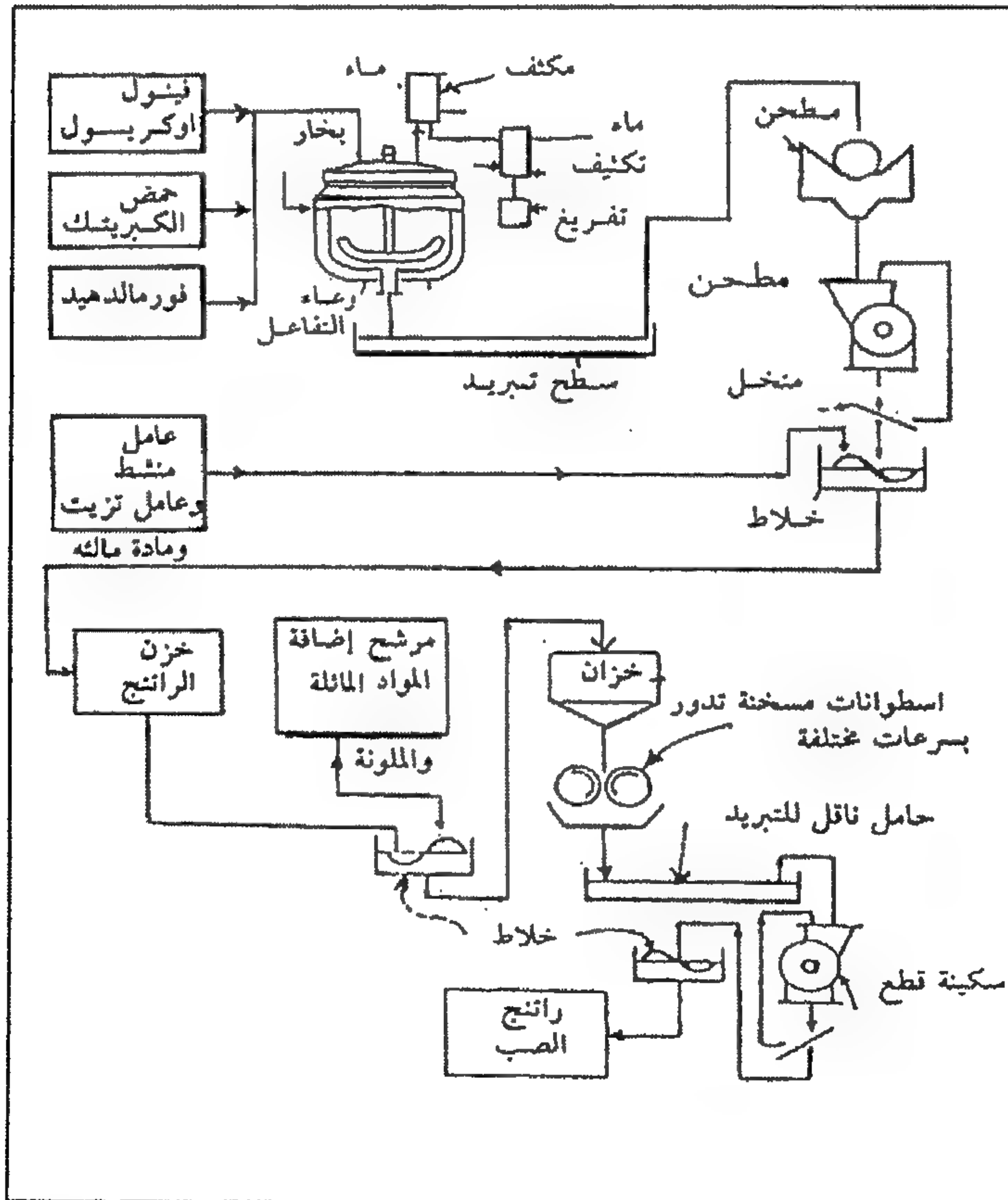
ويلاحظ ان هذه البوليمرات مازالت تحتفظ بمجموعات الهيدروكسيل وهى تتلين بالحرارة وتسمى ببوليمرات الريسول.

إنتاج راتنج الفينول فورمالدهيد فى الصناعة:

يتكون من خلال تكوين النوفولاك والريسولات ويتم هذا فى خطوة أو خطوتين



شكل رقم (139) مخطط يوضح وعاء تفاعل الفينول فورمالدهيد.



شكل رقم (140) خط إنتاج مسحوق راتنج الفينول فورمالدهيد الجاهز للتصنيع.

طريقة الخطوة الأولى: توضع كل المتفاعلات (الفينول - الفورمالدهيد والعامل المساعد)

فى وعاء التفاعل وتكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد والفينول 1: 25، 1:

ويستخدم عامل مساعد قلوى لتكوين بوليمرات الريسولات.

طريقة الخطوتين: الخطوة الأولى: يستخدم عامل مساعد حامضى لإنتاج النوفولاك

من تفاعل الفينول والفورمالدهيد فى وعاء التفاعل. ونسبة الفورمالدهيد إلى الفينول هي 0.8

- 1 ويضاف باقى الفورمالدهيد فى خطوة ثانية فى صورة مركب هكساميثيلين تترأمين

hexamethylene tetramine وعند تسخين هذا المركب يتكون الفورمالدهيد والنشادر

اللازمين لإتمام تفاعل البلمرة لتكوين الريسولات. وفى كل من الخطوتين فإن تفاعل تكوين

النوفولاك أو الريسولات هو تفاعل طارد للحرارة ويحتاج إلى تبريد. ويصحب تكوين

النوفولاك والريسولات زيادة ملحوظة فى درجة اللزوجة ويتم التخلص من ماء التكثيف

بالتفريغ. والمنتج الذى نحصل عليه حتى نهاية تلك المرحلة يتلين بالحرارة ويزوب فى المذيبات

العضوية، ويستخرج المنتج من وعاء التفاعل ويبرد ويطحن على شكل مسحوق ناعم وتسمى

هذه المرحلة من مراحل الإنتاج بالمرحلة (A).

إنتاج الراتنج النهائى: يضاف إلى المسحوق الناعم المنتج من المرحلة السابقة مواد إضافية

أخرى مثل المواد المدنة ويضاف كمية من الهكساميثيلين تترأمين لإنتاج كمية إضافية من

الفورمالدهيد لرفع النسبة الجزيئية للفورمالدهيد إلى الفينول إلى (1-5، 1) كما تضاف المواد

الملونة المطلوبة ويفرش الخليط على أسطوانات ساخنة حيث يتم التفاعل لمرحلة (B) حيث أن

البوليمر الناتج لا يذوب فى المذيبات العضوية ولكنه يتلين بالحرارة والضغط. يبرد البوليمر

الناتج ويقطع ويوضع فى قالب التشغيل النهائى (الصب بالضغط) حيث ينتج الراتنج النهائى

الذى لا يلين بالحرارة حيث أن لة تركيب شبكة ثلاثية الأبعاد وتعرف بالمرحلة (C).

خصائص الراتنج وإستخدامة: يمتاز الراتنج بخصائص ممتازة لمقاومة الحرارة

والعزل الكهربى، وكثيراً ما يستخدم فى المواد المائلة مثل نشارة الخشب وألياف القطن

القصيرة والأسبستوس والألياف الزجاجية لتحسين خواص البوليمر. وتستخدم هذه

البوليمرات المحسنة فى صناعة المقدمة المخروطية للصواريخ حيث أنه عند درجة الحرارة

العالية الناتجة من الاحتكاك تنصهر مواد مثل السيراميك والمعادن إلا أن راتنجات الفينول

فورمالدهيد تتحول إلى بوليمر من الكربون وبذلك يكون هذا البوليمر المتفحم طبقة عازلة

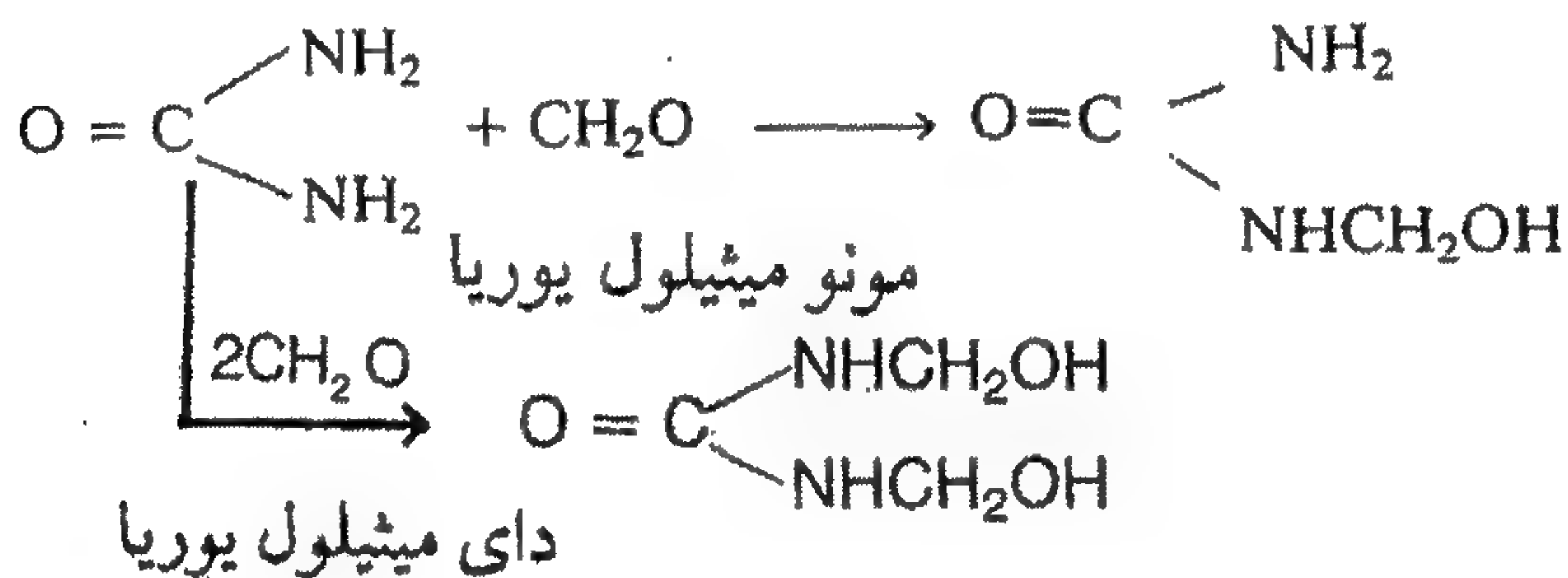


حامية لمقدمة الصاروخ. كما يستخدم كمواد مبطنة أو مواد تغطية على أساس من الورق أو الخشب ويحضر لذلك محول تركيزة 10 - 15 % من الراتنج الفينولي في مذيب الكحول ثم يصب هذا المحلول على الخشب أو الورق لعمل الواح الفورمايكا المستخدمة في أعمال الديكور، كما يستخدم الفينول فورمالدهيد في صناعة كراسي تواليت الحمام وطلايات السجائر وغيرها. ويصنع من الراتنج مادة لاصقة تستخدم في كثير من الأغراض الصناعية مثل إنتاج تيلة الفرامل وتيلة الدبرياج، وفي عمل ورق الصنفرة وقالب صب السباكة، كما يستخدم في لصق ألواح خشب الأبلاكاج. كما يستخدم مع راتنجات التبادل الأيوني.

2 - الراتنجات الأمينية؛

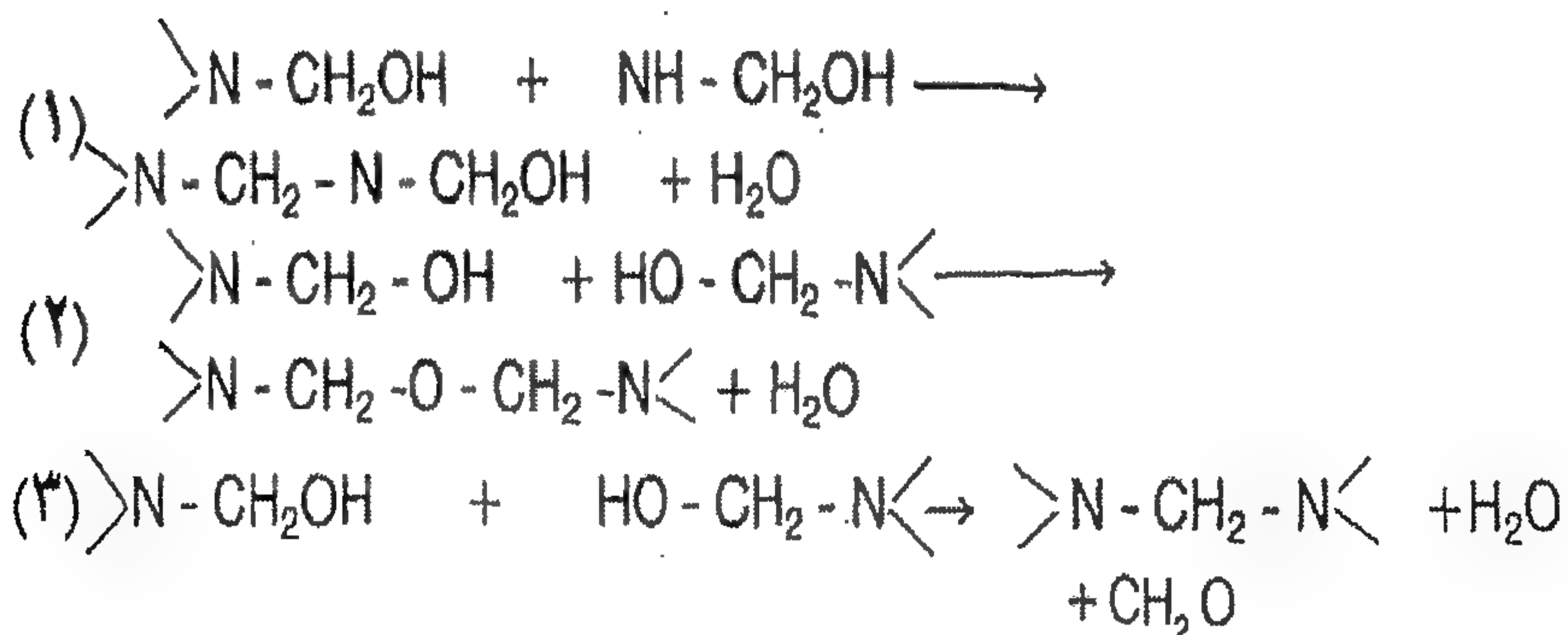
تتضمن بوليمر اليوريا فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد.

تحضير بوليمر اليوريا فورمالدهيد: أ- تكوين مركب الميثايلول في وسط قلوى.

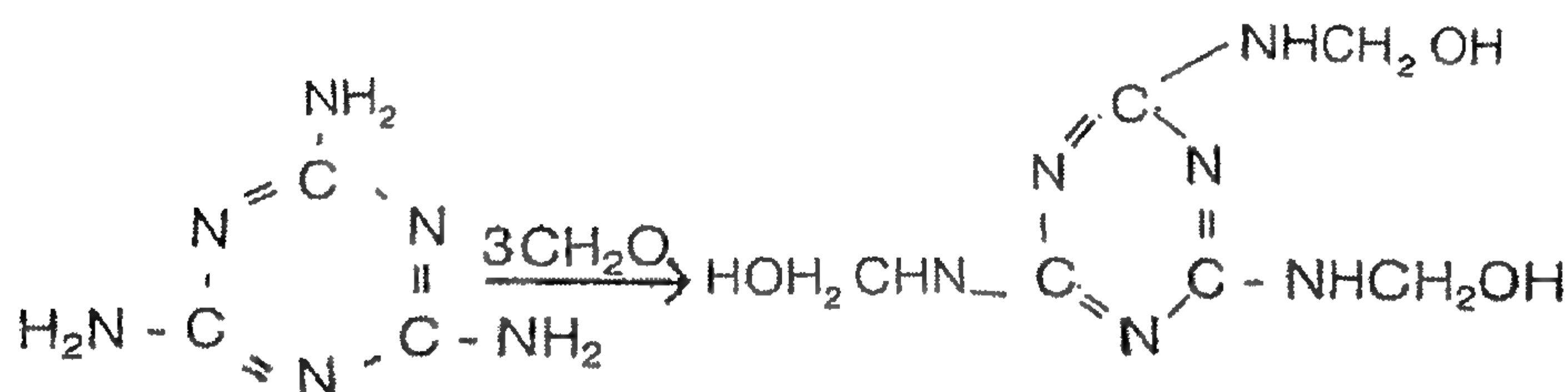


وتكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد: اليوريا (1:6، 1)

ب- خطوة إتمام التكثيف بين مجموعات الميثيلول وعمل الروابط الجانبية في وسط حامضى. ويمكن أن يكون هذا في إحدى الصور الثلاثة الآتية:



ج- تكوين الراتنج النهائي ويتم بإضافة كمية أخرى من الفورمالدهيد حتى تصل النسبة الجزيئية إلى (2:1) (فورمالدهيد إلى يوريا) وفي وسط حامضي .
تحضير بوليمر الميلا مين فورمالدهيد: يتم بنفس المراحل السابق ذكرها مع اليوريا فورمالدهيد ولكن بإستخدام مركب الميلا مين بدلاً من مركب اليوريا .



ويتبع تكوين الميثيلول إجراء عملية التكثيف مع زيادة الفورمالدهيد لتكوين الراتنج النهائي في وسط حامضي . وتحتوى راتنجات الميلا مين على السليولوز (من ألياف القطن) وألياف الأسبستوس أو الألياف الزجاجية أو السليكا .

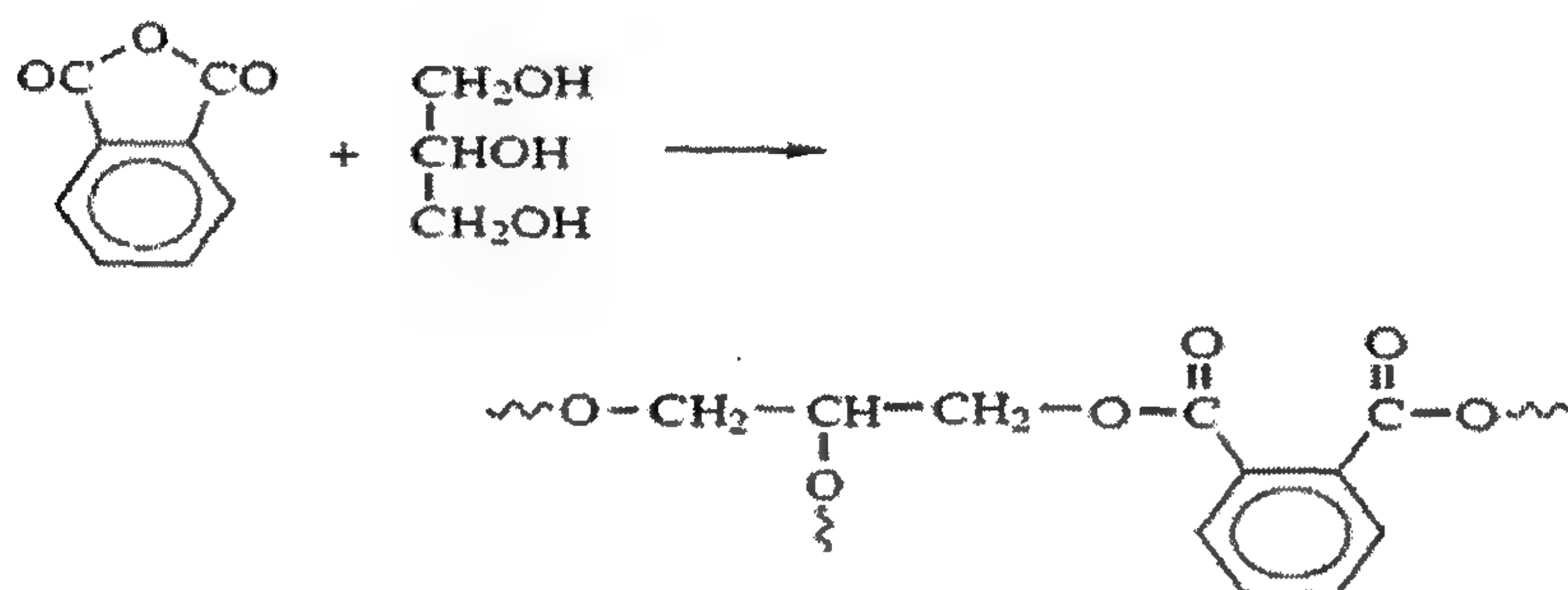
خصائص واستخدام الراتنجات الأمينية: تمتاز الراتنجات الأمينية بأنها غير ملونة وشفافة ، كما أن الأدوات التي تصنع منها تكون بيضاء لايشوبها سوى لون خفيف جداً ، وهي تمتاز كذلك بأن لها قوة شد وصلابة أعلى من مثيلاتها في الراتنجات الفينولية ، لكن درجة مقاومتها للصدمات والحرارة والرطوبة تكون أقل . ومن ناحية أخرى بمقارنة راتنج الميلا مين فورمالدهيد براتنج اليوريا فورمالدهيد فإن الأول أشد صلابة ودرجة مقاومة للرطوبة والحرارة أكبر . وتستخدم راتنجات اليوريا في عمل برطمانات مواد التجميل لمقاومتها للمواد الدهنية والخدش وصلابة سطحها . ويستخدم الميلا مين كمادة لاصقة في صناعة خشب الأبلاكاج والأطباق والصواني المنزلية لمقاومة التسخين حتى درجة الغليان ، كما يستخدم في صناعة ألواح الفورمايكا بتغطية الخشب بطبقة رقيقة من راتنج الميلا مين . كما تستخدم الراتنجات الأمينية في تجهيز الأنسجة ضد الكرمشة للتقليل من إستخدام المكواة ، كما تضاف في صناعة الورق لتقويته . كما تخطط راتنجات اليوريا أو الميلا مين مع راتنجات الألكيد في بويات الإيناميل الذي يحتاج لعملية تحميص ويستخدم في دهان السيارات والثلاجات ... الخ .

الفصل الواحد والعشرون

الراتنجات الأساسية

3 - راتنجات البولى أستر (غير المشبع) والمقوى؛

يحضر راتنج البولى أستر غير المشبع من تفاعل مونومير الجليكول مع حامض ثنائى بشرط أن يكون أحد المتفاعلين أو كليهما يحتوى على رابطة مزدوجة. وبعد تكوين هذا البوليمر الخطى يخلط مع مونومير فينيل (غالباً مونومير الأستيرين) وعامل مساعد يتكسر إلى جذور حرة، وبذلك يتم بلمرة مونومير الفينيل مع الروابط المزدوجة على طول سلسلة البوليمر وينتج عن ذلك روابط عرضية بين سلاسل البوليمر الأولى، ويتكون نتيجة لذلك تركيب شبكى فى الاتجاهات الثلاثة.



تفاعل تحضير البولى أستر غير المشبع

طريقة التحضير فى الصناعة؛

1 - تخط المتفاعلات بدون بيروكسيد البنزويل فى وعاء البلمرة. وتتم البلمرة التكثيفية بين الجليكولات وانهيدريد الحامض عند درجة حرارة تتراوح ما بين 180 - 200 م⁵ وفى جو من النيتروجين حتى يصل الوزن الجزيئى إلى 15000 بعد خمسة ساعات تقريباً، ويكون البوليمر الناتج عبارة عن سائل غليظ القوام يترك بعدها البوليمر ليبرد. وفى أغلب الأحيان يتطلب الأمر تخفيف البوليمر إلى سائل خفيف القوام يمكن صبة عند التشكيل، ويتم ذلك بإضافة كمية أخرى من المونوميرات، ويمكن حفظ الخليط لمدة طويلة فى درجة حرارة باردة.


2 - تتم تسوية البولييمر بعد ذلك بإضافة العامل الحفاز لبلمرة الأستيرين وهو بيروكسيد البنزويل، كما تضاف مواد مسرعة ومواد مطورة promoters لزيادة سرعة التسوية عند درجة حرارة منخفضة مثل مركب نافثينات الكوبالت. وتتم التسوية في خطوتين هما: أ- الخطوة الأولى: وتتم بالتسخين حيث يتكون فيها بولييمر أولى على شكل مادة لزجة gel. ب- الخطوة الثانية: يجب أن تتم في قالب التشكيل حيث يخلط البولييمر اللزج مع المادة المقوية لتكوين البولييمر النهائي الذي يثبت بالحرارة في شكل ثلاثي الأبعاد، وتتم هذه الخطوة عند درجة حرارة الغرفة.


خواص واستخدامات البولييمر: تتميز بدرجة عالية من القوة والجمود وسهولة التشكيل وسرعة التسوية، مع عدم خروج أى غازات ضارة أثناء عملية التسوية. والعيب الوحيد هو بطء عملية الصب نظراً لأنها عملية يدوية. وتستخدم البولييمرات في صناعة القوارب وهياكل السيارات والكراسي والصواني. ومن المعتاد استخدام الألياف الزجاجية في عملية تقوية بولييمرات البولي إستر الغير مشبع.

3 - راتنجات الأليل: هذه الراتنجات عبارة عن بولييمرات بولي استر غير مشبع تتكون من تفاعل مونوميرات الأليل غير المشبعة مع الأحماض الثنائية ويعطى مونومير الأليل الرابطة المزدوجة في البولييمر، وهى التى تتفاعل بعمل روابط عرضية مع مونومير فينيل ميثيل الأستيرين وتكوين راتنج لة تركيب شبكى ثلاثى الأبعاد. ويوجد نوعان رئيسيان من هذا النوع من الراتنجات هما:

أ- راتنج داي أليل فيثالات: يتكون هذا الراتنج من بولييمر أولى (أى بولييمر فى مرحلة الأولية التى يلين فيها بالحرارة وقبل التسوية النهائية). ويحضر من تفاعل تير حامض فيثاليك أو حامض أيزوفيثاليك مع اليل جليكول. ويستخدم البولييمر فى إنتاج أدوات من البولي أستر المقواة بالألياف الزجاجية حيث يتم تسوية البولييمر بإضافة البيروكسيدات لعمل بلمرة إضافة لروابط الأليل المزدوجة. والراتنج فى صورة النهائية مقاوم للحرارة والكيماويات وله درجة عزل كهربائى عالية.

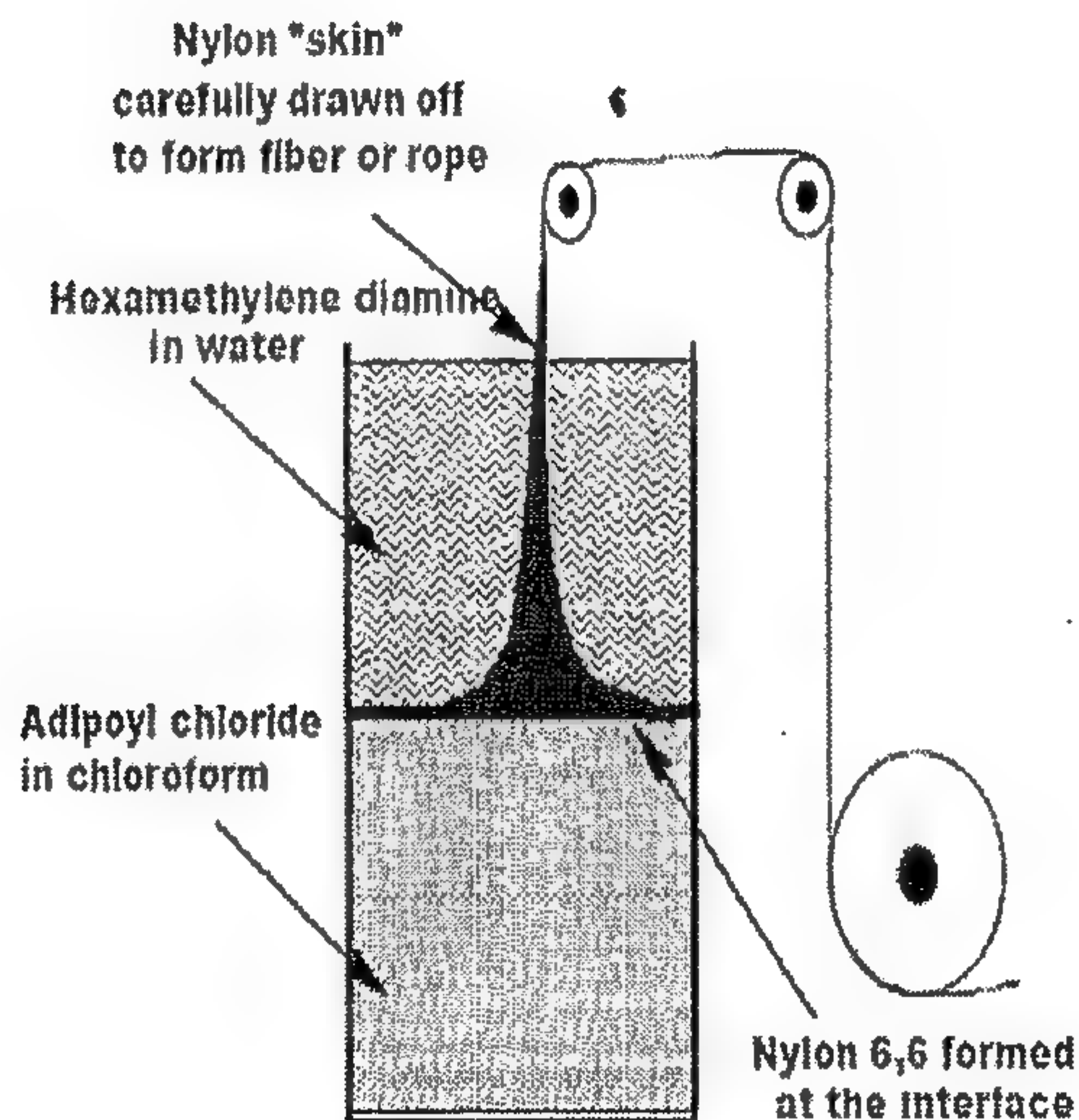
ب- راتنج أليل داي جليكول كربونات: تعتمد على بلمرة البولي استر من تفاعل داي إيثيلين جليكول - بس - أليل كربونات. ويتم تسوية الراتنج النهائي باستخدام البيروكسيدات ويمتاز بالشفافية مثل بولييمر الميثيل ميثا أكريلات ولكن صلابته أعلى ويستخدم لذلك فى عمل العدسات.

4 - راتنجات الفيوران: تتكون هذا الراتنجات من بلمرة الفيرفيورال CHO 

والذى يستخرج من قوالب الذرة والمخلفات الزراعية. ويستخدم البوليمر فى إنتاج راتنج نهائى يثبت بالحرارة بخلطة وبلمرة مع الفينول أو بتحويل الفيرفيورال إلى كحول الفيرفيورال CH_2OH  والتي لها قابلية للتبلر مع نفسة، أو بعد تفاعلة مع الألدهيدات والكيونات. وهذه الراتنجات كلها سوداء ولكنها قوية وشديدة المقاومة للمواد الكيميائية.

خامس عشر: بلاستيك نايلون - 6

يستخدم البوليمر فى مجال صناعة الغزل والمنسوجات، وتصنع منه منتجات بلاستيكية هندسية لتمييزة بقوة كبيرة لمقاومة الاحتكاك. ويمكن إنتاج قطع كبيرة من نايلون - 6 على شكل ألواح عن طريق بلمرة المونومير (الكابرو-لاكتام) مباشرة بنظام بلمرة المونومير الخالص وذلك باستخدام عامل حفز أنيونى مثل عامل جرينارد Grignard، أو باستخدام فلز الصوديوم ويسخن خليط المونومير مع عامل الحفز عند مدى درجات حرارة من 72م⁵ وهى درجة أنصهار الكابرولاكتام إلى 225م⁵ وهى درجة أنصهار نايلون - 6. ويتحول الخليط إلى مادة صلبة خلال 4 دقائق ويمكن أن يصب الخليط قبل التصلد فى قالب حتى يتم تشكيل البوليمر.

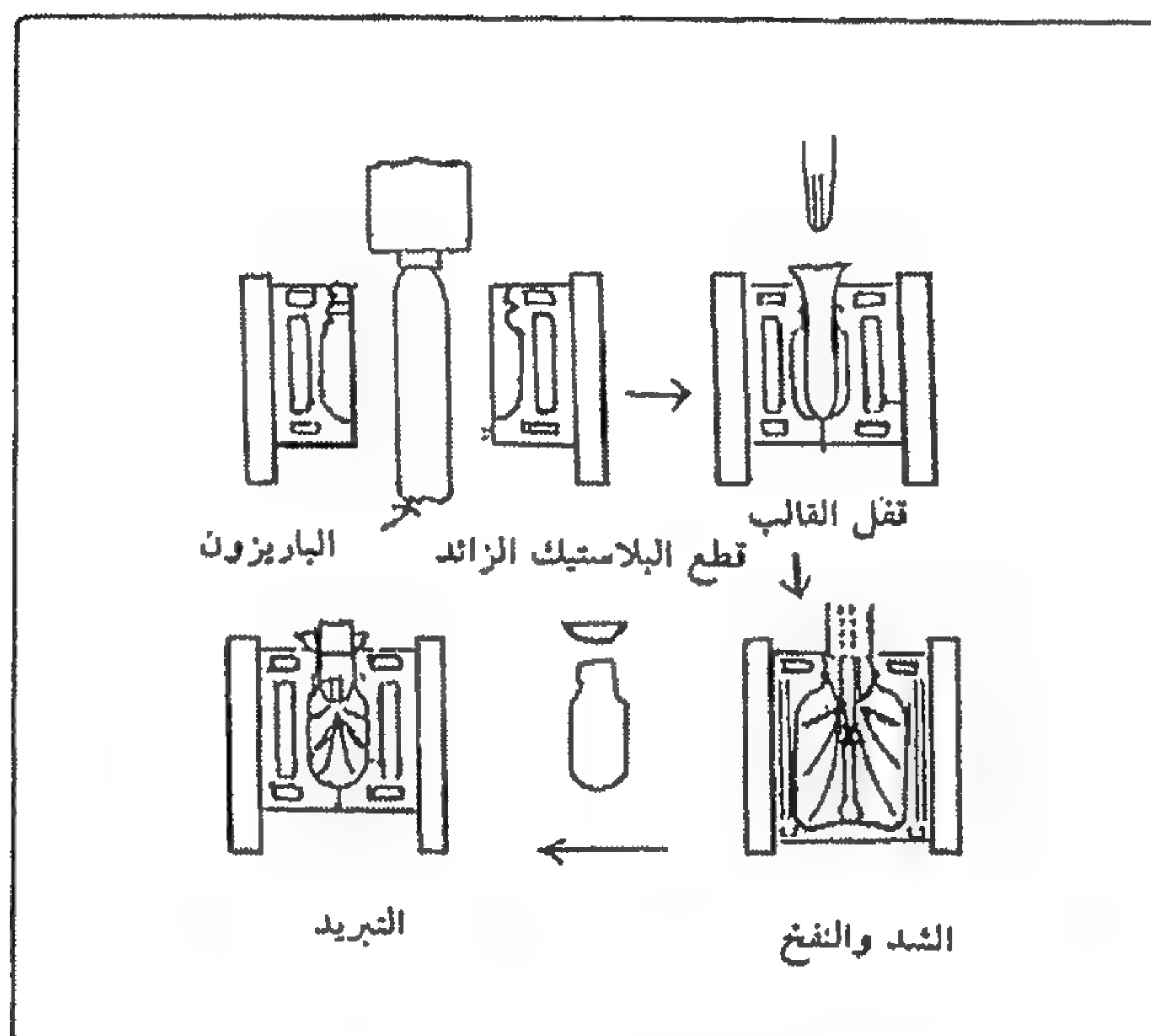


شكل (141) تكوين نايلون 6،6

سادس عشر: بلاستيك البولي أستر

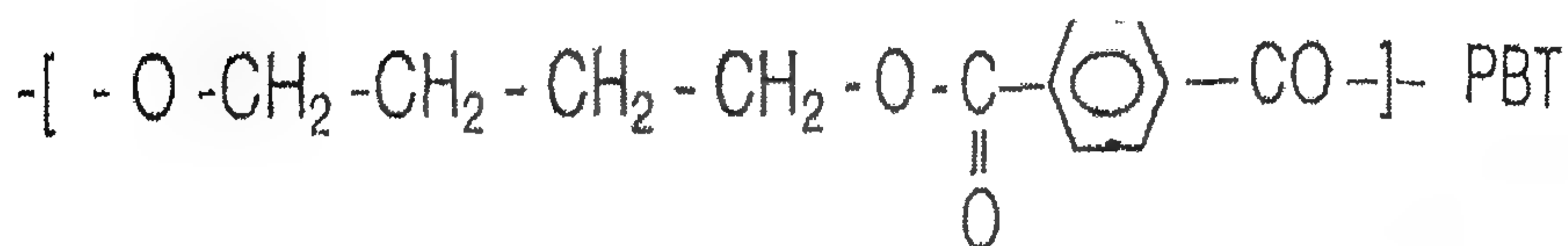
1 - البولي إيثيلين تير فيثالات (PET)

يتميز البوليمر بالشفافية والمتانة مع المقاومة العالية للحرارة وتصل درجة إنصهاره إلى 265 م⁵. ويتم تشكيل هذا البوليمر بالشد والنفخ لعمل قوارير المياه والعصائر وعبوات المشروبات الغازية والكحولية.



شكل رقم (142) مخطط يوضح طريقة تشكيل بوليمر PET

2 - بلاستيك بيوتيلين تير فيثالات: يتميز البوليمر ببنيان نصف متبلور. لهذا البولي أستر درجة أنصهار منخفضة تصل إلى 228 م⁵. ويضاف إليه عادة مواد ملء لتسليحة، وهو سهل التشغيل ويمكن خلطة وتقوية بالألياف الزجاجية ليصبح منافساً لبوليمر النايلون والمعادن في إنتاج التروس وأجزاء الماكينات وأغلفة المضخات الصغيرة ومواد العزل الكهربى وبعض أجسام السيارات وبعض الأجزاء الكهربائية.



3 - بلاستيك البولى أستىر العطرى: يسمى كذلك بالأستىر الأروماتى ويعتبر أحد اللدائن الهندسية التى تتمتع بمقاومة ضد الزحف. يستغل هذا البوليمر فى إنتاج بولى أستىر من تفاعل حامض عطرى مع ديول عطرى. وهو بوليمر خطى متبلور ينصهر عند درجة حرارة 340م⁵ بدون أن يتكسر. ويمكن خلط هذا البولى أستىر مع بوليمر التفلون فى إنتاج البويات التى تثق بالبلازما. وتضاف هذه الخلطة على أسطح المعادن بإستخدام بلازما من غازى الأرجون والهليوم. والمعادن التى تغطى بخليط هذين البوليمرين تعطى مقاومة عالية للتآكل.

سابع عشر: بلاستيك بولى إيميدات وبولى بنزيميدازول

لهذه البوليمرات خاصية قساوة السلسلة ودرجة الثبات الكبيرة ضد الحرارة وتغيراتها وتحضر على مرحلتين: المرحلة الأولى وفيها يحضر بوليمر خطى يذوب ويسيل بالحرارة ويصب فى الشكل المطلوب على شكل ليفة أو ألياف أو أداة بلاستيك مصبوبة. وفى المرحلة الثانية يسخن البوليمر إلى درجة حرارة أعلى من درجة التسخين الأولى التى تمت فيها البلمرة، وفيها يتم تكوين الحلقة غير المتجانسة بوصلة رابط إيميد بين حلقات البنزين ويصبح البوليمر فى وضعة النهائى. ويستخدم البوليمر فى عمل أفلام العزل الكهربائى فى المواتير والمحولات.

طرق تصنيع البلاستيك

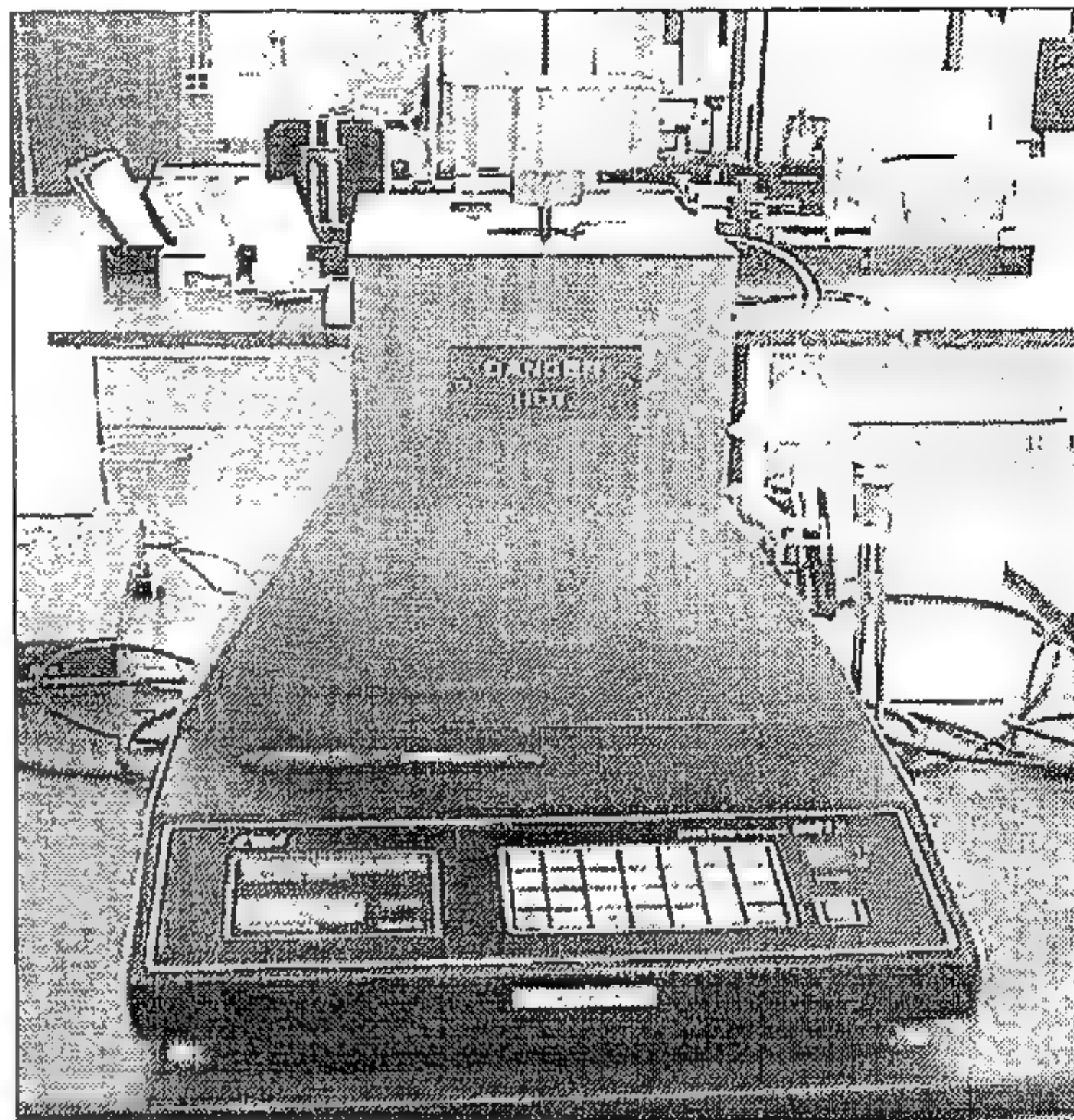
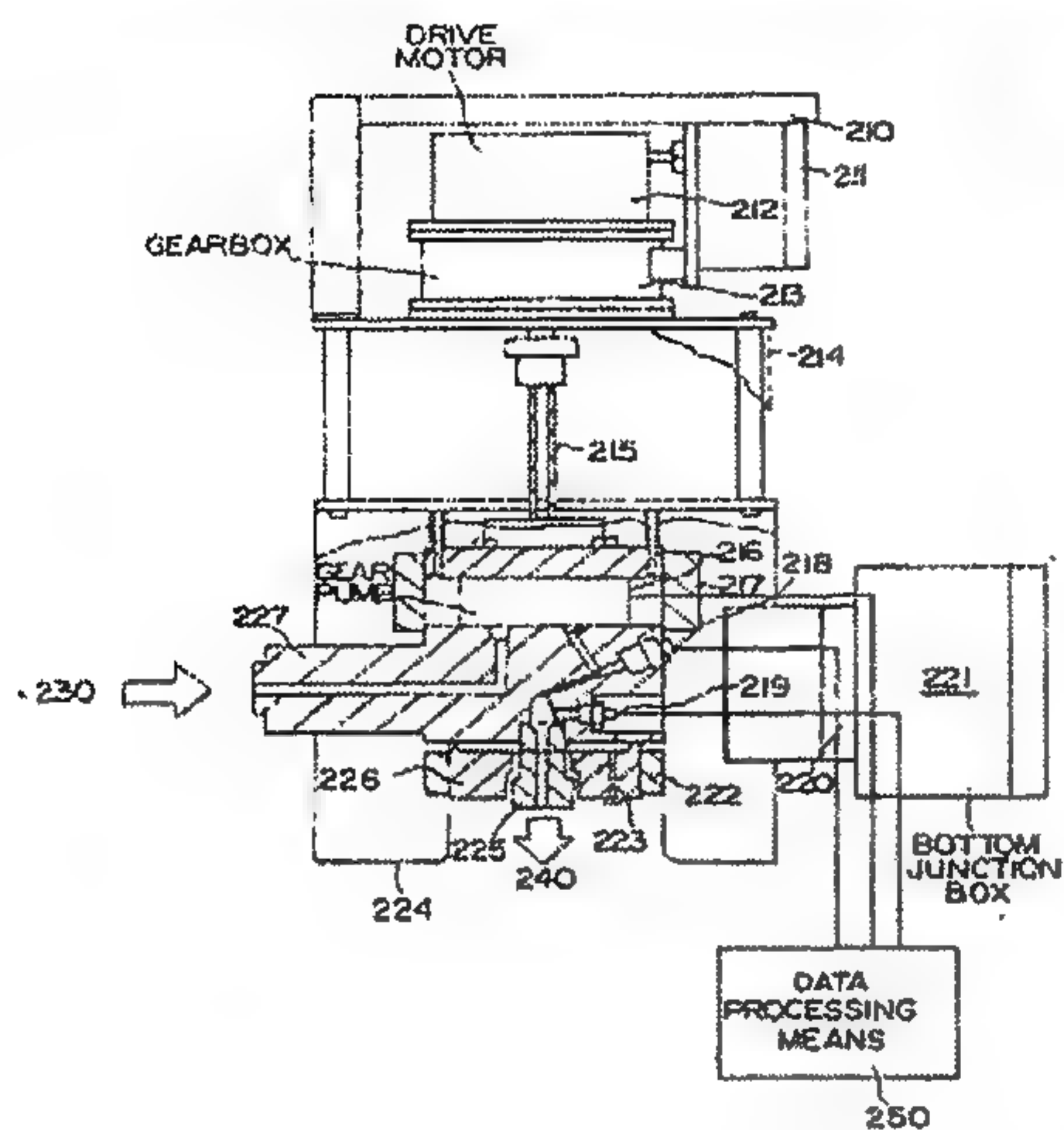
مقدمة: تعتبر مرحلة تصنيع المواد البوليمرية من المراحل النهائية والأساسية فى الصناعات البوليمرية لأنها تحدد الكثير من المواصفات اللازمة للمنتجات النهائية مثل قوتها وصلادتها وشكلها النهائى. وتؤثر طريقة التصنيع على الخصائص الميكانيكية للمنتجات النهائية. وهناك طرق عديدة البعض منها عامة لمعظم البوليمرات، والبعض الآخر طرقاً خاصة بتصنيع نوع معين من المواد البوليمرية. فمثلاً تختلف طرق تصنيع الراتنجات الحرارية عن طرق تصنيع بقية الأصناف البوليمرية لكون البوليمرات النهائية غير قابلة للانصهار أو التلين. وفى الواقع فإن التركيب الكيميائى لهذه البوليمرات يكتمل أثناء تصنيعها، ومن ناحية أخرى فإن طرق تصنيع البوليمر الواحد تحددها طبيعة المنتج المطلوب تصنيعة وشكلة الهندسى والهيكل

الخارجية، فمثلاً تختلف الطرق المتبعة في تصنيع البولي إيثيلين لإنتاج مواسير بلاستيكية عن تلك المستخدمة لتصنيع نفس البوليمر لإنتاج رقائق البولي إيثيلين. وتختلف الطرق الأخرى عن الطرق المتبعة في إنتاج جراكن البلاستيك أو ألياف البولي إيثيلين. ومن ناحية أخرى فإن طرق التصنيع تتحدد ببعض الخواص الفيزيائية للبوليمر مثل درجة أنصهاره ودرجة تليينه ودرجة انتقاله الزجاجي ودرجة تبلورة والثبات الحراري للبوليمر. وتعتبر هذه الخاصية الأخيرة هامة جداً إذ تحدد طرق التصنيع لبعض البوليمرات التي تكون مصهوراتها غير مستقرة عند درجات الحرارة المرتفعة. ومن الأمثلة على ذلك بولي أكريلونيتريل الذي يتفكك مصهوره، وكذلك الحال بالنسبة للبوليمرات التي لها درجة حرارة أنصهار مرتفعة نسبياً فلا بد من إجراء بعض التحويلات التكنولوجية بغرض تسهيل عملية تصنيعها، إما بخفض درجة أنصهارها، أو باستخدام طرق محورة لتصنيعها. وللوزن الجزيئي أهمية بالغة في اختيار طريقة التصنيع المناسبة للبوليمر، ويعود سبب ذلك إلى أن لزوجة مصهور البوليمرات تعتمد اعتماداً كبيراً على الوزن الجزيئي للبوليمر وتوزيعه. ولهذا السبب فإن البوليمرات المتوفرة في الوزن الجزيئي يصعب تصنيع مصهوراتها بالطرق العادية، كما يتحدد أيضاً بشكل وهيئة المنتجات التي تصنع منها.

معامل الأنسياب (لزوجة المصهور) (Melt flow index) (melt viscosity)

نظراً لأعتماد معظم طرق تصنيع البوليمرات على لزوجة مصهوراتها عند درجات الحرارة المختلفة، لذا لا بد من التعرض لخاصية هامة جداً وهي معامل السيولة للبوليمرات والذي يسمى في بعض المراجع لزوجة المصهور. ويعتمد معامل اللزوجة على الكثير من العوامل منها الوزن الجزيئي للبوليمر ودرجة التشابك ودرجة التفرع وتوزيع الوزن الجزيئي وغيرها من العوامل الأخرى. ومعامل السيولة هو الذي يحدد صفات الأنسياب لمصهورات البلاستيك، ويصف سلوك الأنسياب لمصهورات البوليمرات عند درجات حرارة محددة وتحت ضغوط معينة. وكلما ازداد معامل السيولة كلما قلت لزوجة المصهور والعكس صحيح، والمعروف بأن لزوجة المصهور تمثل المقاومة للأنسياب التي تحدث لمصهور البوليمر ولهذا الخاصية مهمة أساسية في تصنيع العديد من المنتجات مثل الرقائق والمواسير والحاويات والصفائح والكابلات الكهربائية وغيرها، وبالتالي فالراتنجات البوليمرية التي لها معامل

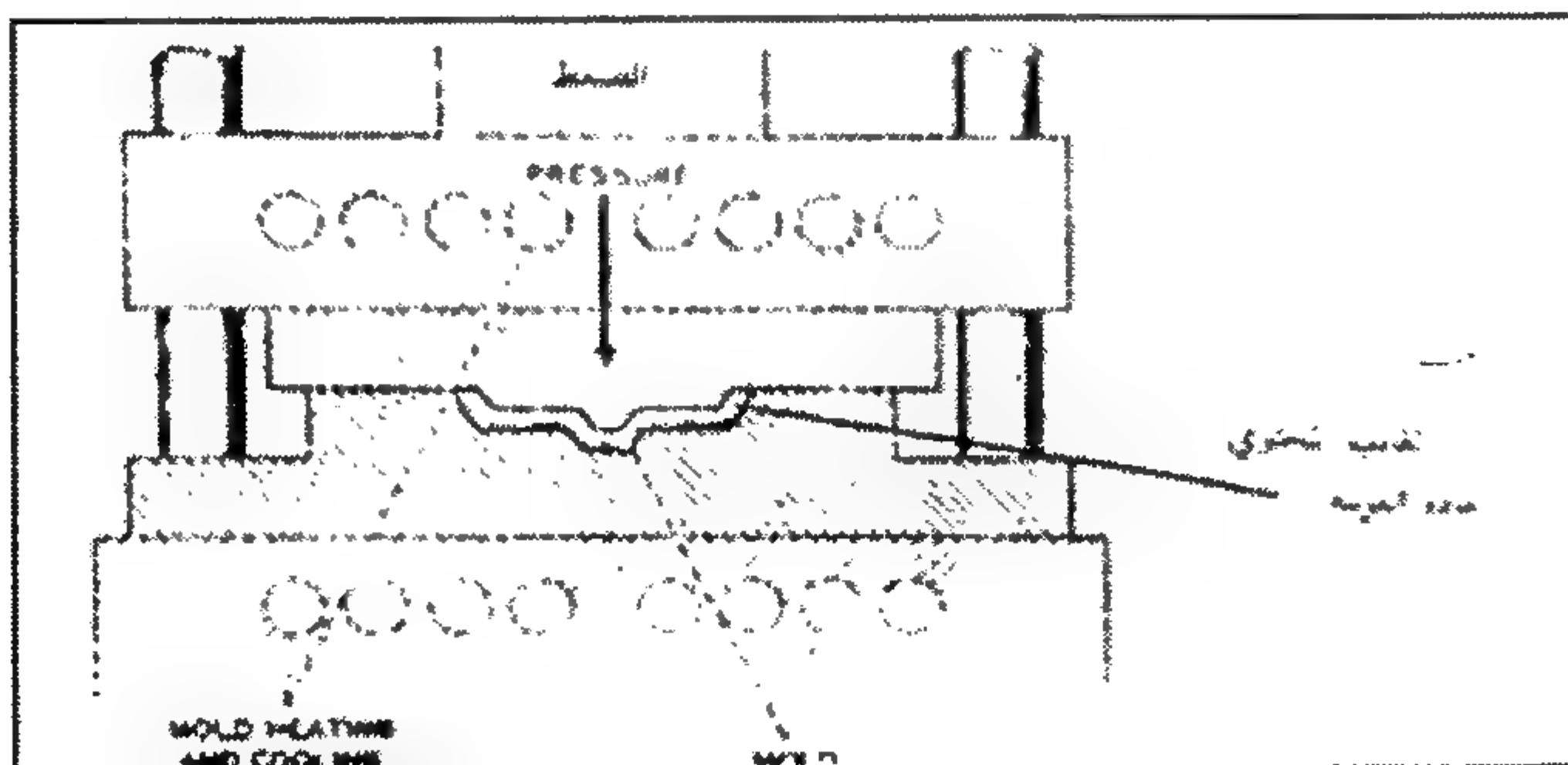
سيولة عالية تناسب منصهراتها بسهولة أكثر من نظيراتها التي لها معامل سيولة منخفض ، أى ذات لزوجة مصهور عالية ، وتعتبر هذه الخاصية حجر الأساس فى جميع طرق تصنيع البوليمرات التى تتلخص فى صهر البوليمر ثم تحويل المنصهر ليأخذ شكلاً مناسباً حسب طبيعة المنتجات المطلوب الحصول عليها . ويختلف مصطلح الأنسياب flow لمنصهرات البلاستيك عما هو متعارف عليه بالنسبة للسوائل بشكل عام . فالمقصود بالأنسياب هو الحجم المندفع من السائل عبر فتحة معينة ، كما أن الأنسياب بالنسبة للسوائل العادية يتناسب طردياً مع الضغط المسلط عليه ، وهذا السلوك معروف تحت إسم الأنسياب النيوتونى وقد سبق الإشارة إليه فى فصل سابق . أما منصهرات البوليمرات فتتسلق سلوكاً يختلف عن ذلك حيث يلاحظ أن الزيادة فى سرعة الأنسياب تزداد بتعجيل أكثر من الضغط المسلط . وهذا يعنى أن سلوك الأنسياب لمنصهرات البوليمرات عالية اللزوجة يعتمد اعتماداً كبيراً على ظروف تصنيع البوليمر أى الضغط المسلط ودرجة الحرارة ، وهذان العاملان مهمان جداً فى التصنيع . وقد يختلف هذا السلوك الأنسيابى من بوليمر إلى آخر ، ولا يجوز تطبيق نفس الظروف على بوليمر آخر من نفس الصنف ، وحتى على نفس البوليمر ، ولكن ذات خصائص أخرى مثل الوزن الجزيئى وتوزيعة ودرجة تشابكة وغيرها . ومن ناحية أخرى قد يكون لبوليمرين نفس معامل السيولة ولكنها تختلف فى إنسيابها تحت تأثير الضغط ودرجة الحرارة ، فقد يكون أحدهما أكثر تأثراً بالضغط المسلط بينما يكون الآخر أكثر تأثراً بالنسبة لدرجة الحرارة ، ولهذا السبب فإن دراسة ظروف التصنيع المثالية لكل بوليمر ذى مواصفات معينة ضرورة لا بد منها قبل تصنيع البوليمر . ويحصل المصنع عادة على هذه المعلومات من المنتج للبوليمر ، فهناك ظروف مثلى من ضغط ودرجة حرارة لتصنيع كل بوليمر ذى مواصفات محددة . ويقاس معامل السيولة بأجهزة خاصة تسمى مقياس معامل السيولة وتتضمن طريقة القياس وزن كمية المنصهر التى تخرج من فتحة ذات قطر محدد وقياسى تحت تأثير ضغط معين وعند درجة حرارة محددة حسب نوع البوليمر . على سبيل المثال ، تقاس كمية بوليمر البولى إيثيلين المنصهر الميثوقة خلال الفتحة لمدة عشر دقائق عند درجة حرارة 190 م⁵ وتساعد زيادة معامل السيولة المصنع على سرعة التصنيع لأنها تحتاج لوقت أقصر لحدوث الأنسياب وملء فجوة قالب التشكيل ، كما تساعد على تصنيع البوليمر تحت ضغط أو درجة حرارة أقل .



شكل (143) صورة جهاز قياس معامل الأنسياب

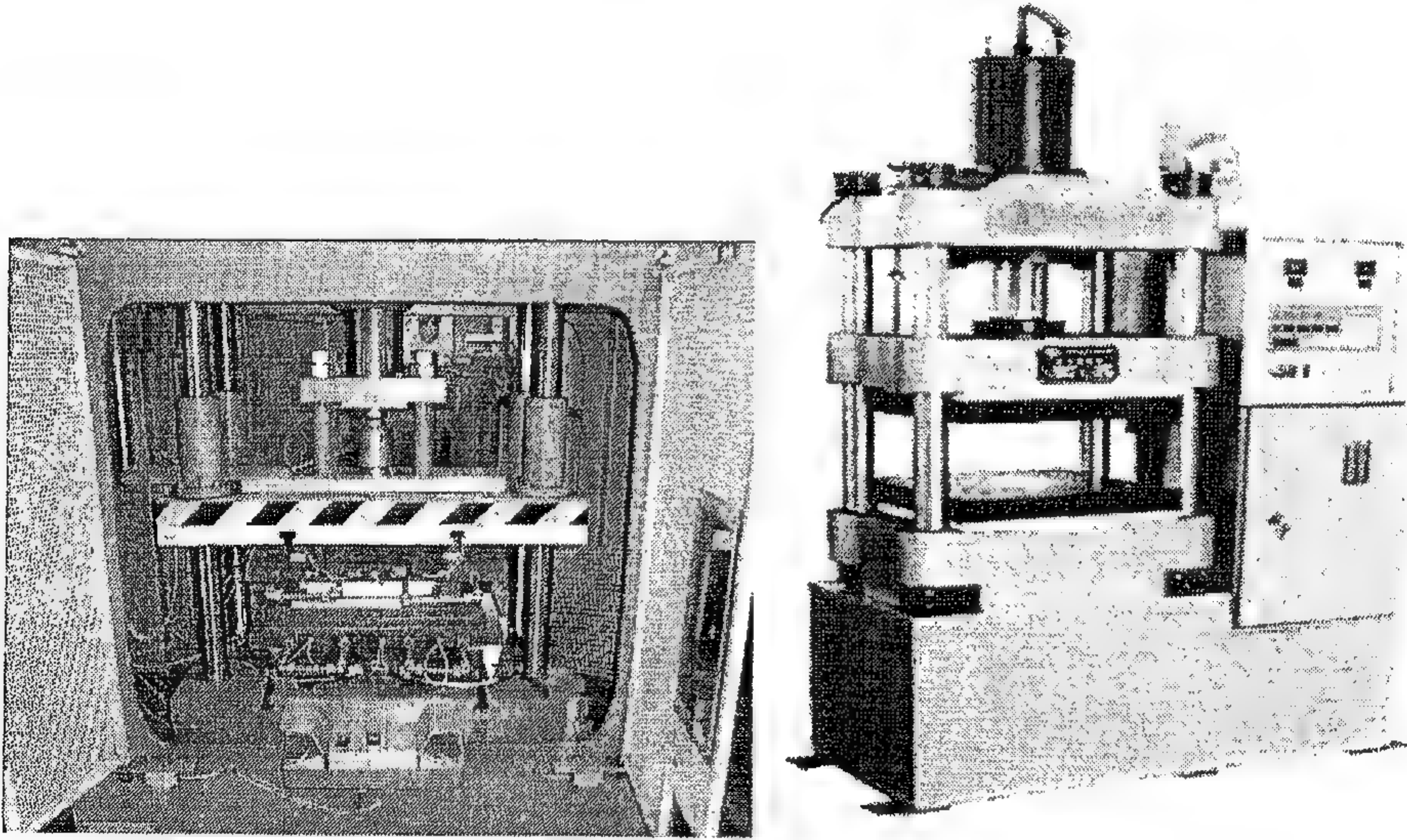
تصنيع البوليمرات بواسطة القوالب بالكبس؛

تعتبر هذه الطريقة لتصنيع البوليمرات من أقدم الطرق حيث يعود تاريخها إلى عام 1909م عندما أستطاع بيكلاند تصنيع راتنجات الفينول فورمالدهيد. وهي تستخدم لتصنيع البوليمرات المتصلدة بالحرارة، وتستخدم على نطاق ضيق لتصنيع بعض المنتجات البلاستيكية مثل الأطباق والصواني المصنوعة من الميلامين فورمالدهيد وقواعد التوليت المصنوعة من الفينول فورمالدهيد وبعض المنتجات المطاطية البسيطة. وتتميز هذه الطريقة من التصنيع ببساطتها ورخص ثمن المعدات المستخدمة في التصنيع. وكل ما تحتاجه العملية هو القالب الذي يتكون عادة من جزئين ومعدات لتسخين جزئي القالب ومعدات للضغط.



شكل (144) طريقة القوالب بالكبس.

وتتلخص الطريقة في وضع كمية من مسحوق البوليمر والذي ينتمى لمجموعة الراتنجات المتصلبة بالحرارة، ويسخن القالب إلى أن يتلين البوليمر ليتخذ شكل القالب، ويبقى البوليمر تحت تأثير ضغط عال يتراوح لفترة محددة من الزمن تعتمد على نوع البوليمر وسمك المنتج النهائي إلى أن يأخذ البوليمر شكل القالب وتكتمل التفاعلات التشابكية في البوليمرات، ثم يفتح القالب لخروج المنتج النهائي. ويستخدم في الوقت الحاضر على نطاق ضيق ما يسمى بالقولبة بالضغط البارد وتستخدم هذه الطريقة في إنتاج بعض الأجزاء المستخدمة في الصناعات الكهربائية مثل صناعة بعض العوازل. وتتلخص الطريقة في وضع المادة التي تحتوي على نسبة كبيرة من المواد المائلة والتي تكون عادة من الراتنجات المتصلبة بالحرارة ثم يجرى كبسها تحت تأثير ضغط عال، فتتماسك أجزاء القطعة بفعل الراتنج الذي يسلك كمادة رابطة، ثم تخرج القطعة من القالب، وتوضع في فرن مسخن عند درجة حرارة معينة حسب البوليمر إلى أن يكتمل تصلب البوليمر ويكتمل حدوث تفاعلات التشابك. ومن أمثلة الراتنجات المتصلبة حرارياً راتنجات الفينول فورمالدهيد واليوريا فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد والأيبوكسي والبولي أستر وبعض بوليمرات السليكون التي تستخدم على نطاق ضيق نسبياً في تصنيع بعض الأشكال المطاطية البسيطة.



شكل (145) صورة لمكبس وأخرى للقولبة بواسطة المكبس.

متطلبات التصنيع بواسطة القوالب بالكبس:

تحتوى على خمسة عناصر رئيسية فى عملية التصنيع وهى:

أ- تصميم المنتج النهائى: تحتاج إلى التمعن فى طبيعة الراتنجات المستخدمة فى التصنيع وقوة المادة عند تقسيثها. ويجب أن يكون المنتج ذا سمك مناسب وخالى من الزوايا الحادة وبسيط الشكل، كما يجب أن يكون المنتج النهائى قوى حتى يمكن اخراجه من قالب التشكيل بدون أن ينكسر أو يتشوة.

ب- اختيار المادة: يجب بذل العناية الفائقة عند اختيار مادة التشكيل بهذه الطريقة حيث أن للراتنجات المستخدمة خواص انسياب متباينة وتحتاج إلى أوقات محددة للتقسية عند درجات حرارة مختلفة، وذات مواصفات ميكانيكية وكيميائية وكهربائية مناسبة لطبيعة استخدام المنتج الذى سيتم تصنيعة.

ج- تصميم القالب: بالرغم من أن الشكل العام للقالب يتبع شكل المنتج النهائى المطلوب تصنيعة، إلا أن هناك عدد آخر من العوامل التى تؤثر على تصميم القالب وبنائه وهى: - يجب أن يكون القالب قوياً ومتيناً يتحمل الضغط المسلط عليه عند درجة حرارة القوالب - يجب أن يحتوى القالب على نتوءات خاصة متحركة تسهل إخراج المنتج من القالب - يجب أن تكون الأسطح الداخلية للقالب ملساء لتسهيل عملية خروج المنتج النهائى من القالب - يجب أن يكون مقاوماً للتعبية نتيجة الاستخدام المتواصل - يجب أن يكون القالب مصمماً بحيث يمكن تسخينه وتبريده بشكل متجانس.

د- ماكينات التصنيع: يوجد أنواع متعددة من ماكينات التصنيع منها السريعة ومنها البطيئة ومنها الكبيرة ومنها الصغيرة والآلية واليدوية، وإن إختيار النوع المناسب من المكابس هام جداً ويعتمد على طبيعة الراتنج وعلى حجم المنتجات المطلوبة.

هـ- القائم على التصنيع: نظراً لحدوث بعض التفاعلات الكيميائية أثناء عملية تصنيع بعض الراتنجات بهذه الطريقة، ولتعدد المتغيرات التى يجب السيطرة عليها مثل درجة الحرارة وزمن التقسية والضغط اللازم، لذلك يجب أن يكون المشغل ذا ممارسة جيدة ومتمرن على هذه العمليات.

مزايا وعيوب القوالب بالكبس: للقوالب بالكبس بعض المزايا مما يلي:

المعدات المستخدمة رخيصة وبسيطة مقارنة مع المعدات التي تحتاجها الطرق الأخرى من التصنيع - المنتجات تكون خالية من التوتر. ولكن لهذه الطريقة عدد من من العيوب التي تحد من استخدامها في تصنيع البوليمرات: الطاقة الإنتاجية ضعيفة نسبياً مقارنة بطرق التصنيع الأخرى، ويعود سبب ذلك إلى دورات التشكيل ذات الفترات الزمنية الطويلة- يجب أن تكون السيطرة على عملية التصنيع دقيقة ومضبوطة جداً، أو فإنها قد تؤدي إلى تكوين فقاعات هوائية أو تترك شقوق وأخاديد في المنتج ويحدث ذلك عادة عندما يكون الضغط المسلط غير كاف، أو عدم الاحتفاظ بالضغط عند مرحلة التبريد - تكاليف العملية الإنتاجية من حيث التسخين والتبريد والضغط تعتبر مرتفعة حيث يستخدم عادة للتسخين التيار الكهربائي أو الزيت الساخن أو الماء الساخن.

القوالب بالحقن:

يتم في هذه الطريقة تسخين البوليمر إلى أن يتحول للحالة المنصهرة اللزجة، ثم يقذف المنصهر إلى داخل قالب بارد نسبياً لـة تجويف يمثل شكل المنتج المطلوب الحصول عليه حيث يبرد بعد ذلك داخل القالب أخذاً شكل القالب ويتصلب، ثم ينفتح شق القالب ويقذف المنتج إلى خارج قالب التشكيل. وتتميز طريقة التشكيل بالحقن بالسرعة والدقة العالية غير أنها تحتاج لمعدات تصنيع غالية الثمن ومعقدة نسبياً وذلك بالمقارنة بطريقة القوالب بالكبس لأن العملية تتم بشكل آلي وفق منهاج خاص.

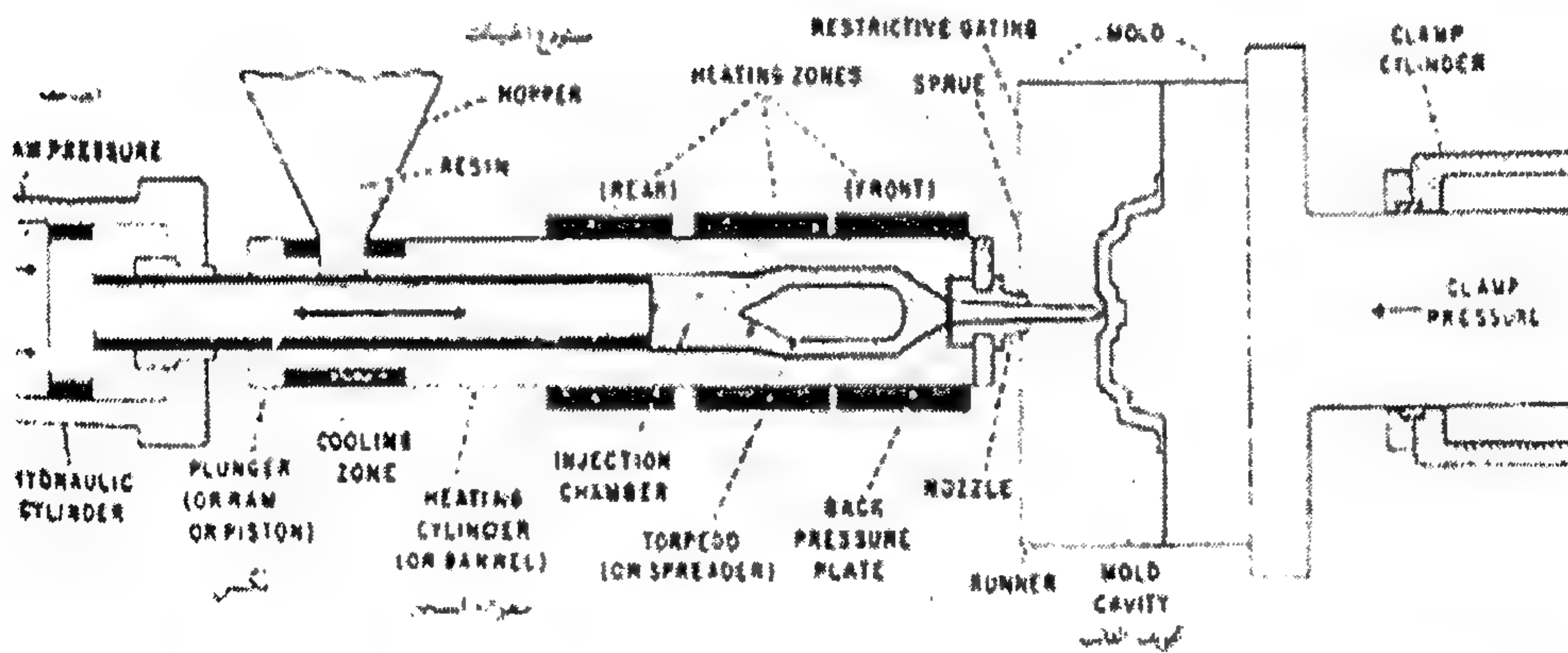
ويوجد في الوقت الحالي نوعان من التشكيل بالحقن حسب المعدات المستخدمة وهي:

أ- القوالب بالحقن المكبسية. ب- القوالب بالحقن الحلزونية.

وعملية القوالب بالحقن هي عملية دورية تبدأ بإنطباق جزئي القالب على بعضهما وحركة المكبس أو البريمة إلى الأمام بغرض دفع مصهور البوليمر تحت ضغط عالي إلى فجوة القالب من خلال مجرى ضيق يسمى قنوات التوزيع Runner system تتبعها عملية فتح جزئي القالب وقذف المنتج وتسمى هذه الفترة الزمنية بـ زمن الحقن، وتتراوح هذه الفترة الزمنية ما بين 10 - 30 ثانية حسب حجم المنتج النهائي والتي قد يتراوح وزنها ما بين بضعة جرامات إلى عدة كيلوجرامات مثل الهيكل الداخلي للثلاجة، أو الهيكل الخارجي للتلفزيون أو الراديو أو ماشابه ذلك.

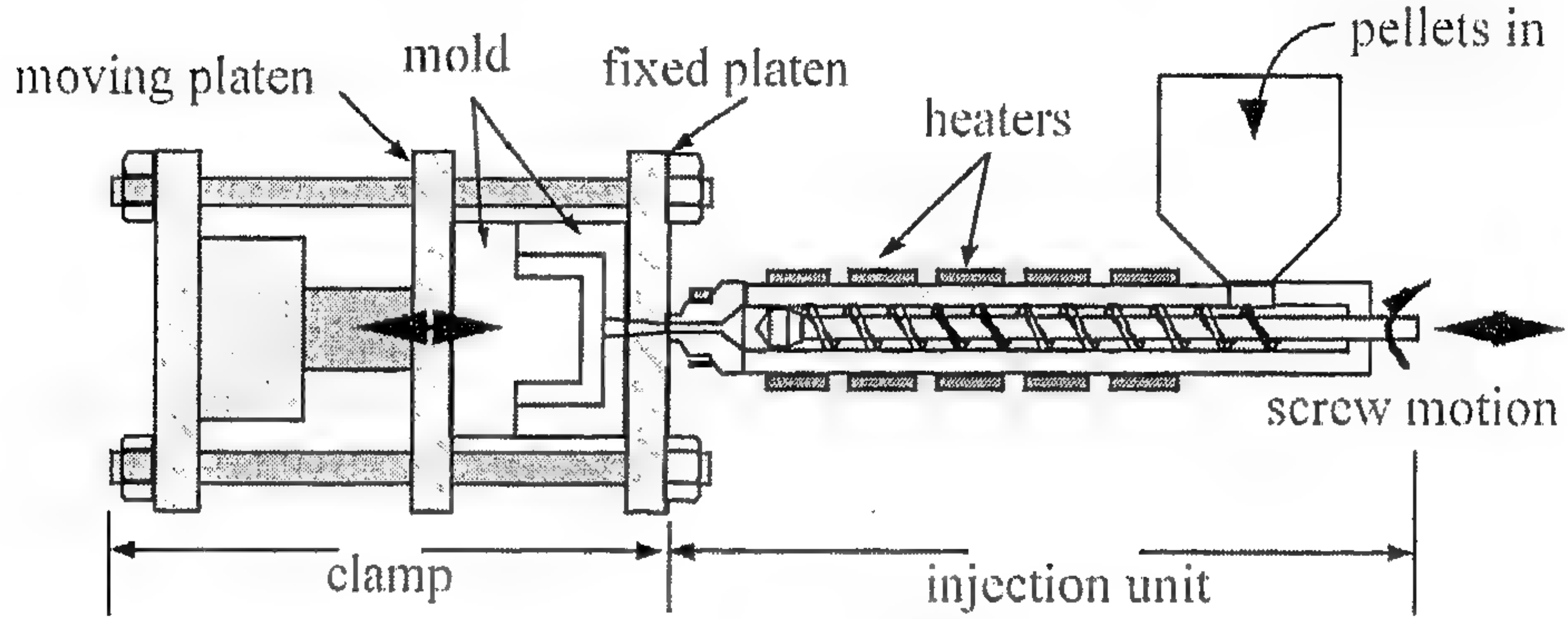
القولبة بالحقن باستخدام الكباس:

يمثل الشكل التالى مخطط مبسط لمقطع عرضى لماكينة تشكيل بالحقن باستخدام الكباس حيث تتركب الماكينة من خزان يسمى قادوس الماكينة تنزل منه حبيبات البوليمر على هيئة وجبات محددة مسبقاً إما على أساس الوزن أو على أساس الحجم فى أسطوانة التسخين عندما يكون الكباس الموجود داخل هذه الأسطوانة منسحباً إلى الخلف فتبدأ دورة الحقن بإندفاع الكباس بسرعة إلى الأمام ضاغطاً راتنج البوليمر إلى داخل اسطوانة التسخين التى تحتوى على طوربيد يساعد على مزج وتجانس مصهور البوليمر. وكلما أُنْدفع المنصهر إلى الجزء الأمامى من أسطوانة التسخين تصبح درجة حرارته مقاربة لدرجة حرارة الأسطوانة أثناء مرورة بين الطوربيد وسطح الأسطوانة. وعندما يصل المنصهر فوهة الحقن يكون قد بلغ منصهرة اللزوجة المناسبة للتصنيع عند درجة حرارة التصنيع المقررة، وعندها يندفع الكباس بسرعة كبيرة إلى الأمام دافعاً المنصهر إلى تجويف القالب، وخلال هذه الفترة تكون قد نزلت دفعة أخرى من حبيبات البوليمر إلى أسطوانة التسخين لى تليين ليسهل طرد الهواء الموجود فيها بفعل حركة الكباس داخل الأسطوانة، وهكذا تتكرر العملية بسرعة كبيرة وبطريقة ميكانيكية.



شكل (146) مخطط مبسط لمقطع عرضى لماكينة تشكيل بالحقن.

القولبة بالحقن باستخدام البريمة: تعتبر من التقنيات الحديثة نسبياً حيث تحتوى أسطوانة التسخين على تركيب حلزوني (بريمة) بدلاً من الكباس وفيه تقوم البريمة بوظيفة الكباس في الضغط والمزج ، وينتقل البوليمر المنصهر ويندفع للأمام بفعل حركة البريمة.



شكل (147) مخطط لعملية التشكيل بالحقن باستخدام البريمة.

القولبة بواسطة البثق: تتضمن هذه الطريقة من التصنيع صهر حبيبات البوليمر وتحويلها إلى منصهر بواسطة المزج والتسخين ثم ضخ هذا المنصهر عبر فوهة التشكيل مكونة تراكيب ذات أشكال منتظمة ومستمرة مثل الصفائح البلاستيكية أو المواسير أو القضبان . كما تستخدم هذه التقنية في أغراض طلاء الورق أو الأنسجة ، أو بعض الصفائح المعدنية ، وطلاء الأسلاك والكابلات الكهربائية وغير ذلك . وعملية البثق هي الطريقة المثالية لتصنيع أشكال بلاستيكية ذات أحجام قياسية كالقضبان والأنابيب والشرائط والألواح ، وهي تصلح للمواد المتلينة بالحرارة فقط .

ويمكن تلخيص أنواع المنتجات التي نحصل عليها بهذه الطريقة إلى:
الأشكال القياسية كالقضبان والأنابيب والألواح والأشكال ذات المقاطع الغير عادية .
الشرائط المفردة أو المتعددة الطبقات للأستخدام المباشر أو كطبقة تغطية للورق ، أو الملابس أو أى سطح آخر . عمل طبقة حماية وعزل حول الأسلاك والكابلات بالبثق .
ويختلف حجم المنتج حسب حجم الماكينة ، أو على الأصح باختلاف طول وسمك اللولب الدوار والذي يتراوح بين 20 سم فى المكائن الكبيرة الى 2 سم فى الماكينات الصغيرة .

الأجزاء الرئيسية فى ماكينة البثق:

1 - قادوس التغذية

2 - اللولب الدوار ويوجد داخل ماسورة محاطة باسطوانة التسخين ، ويمكن تقسيم طول اللولب الى 3 اجزاء هي:

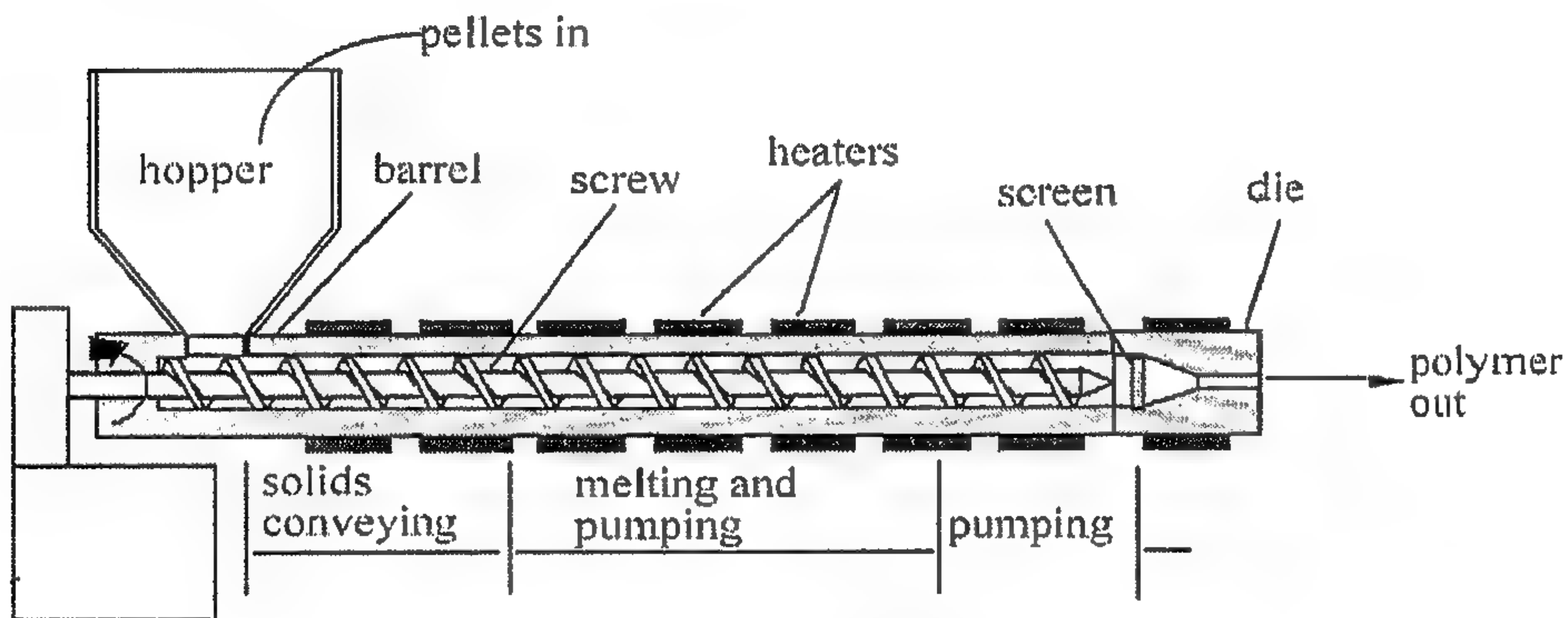
• قسم التغذية وهو المتصل بالقادوس .

• قسم الضغط وهو الجزء الأوسط الذي يندفع فيه البلاستيك الملدن إلى الأمام .

• قسم القياس وهو الجزء الأخير من اللولب والمنتهى بمصفاة لمنع الشوائب من المرور للفونية .

• اللقمة وهى قالب معدنى قياسى الحجم حسب نوع المنتج .

وبخروج البلاستيك المنبثق من الماكينة يتم سحبه إلى وحدة اخرى ملحقة حيث يبرد متخذاً شكله النهائى . وتتلخص طريقة البثق فى تغذية المادة الترموبلاستيكية وانتقالها عبر اللولب الدوار الساخن تحت ضغط عال خلال فتحة قياسية الحجم إلى (لقمة القالب) حيث يتم سحبها وتبريدها خارج الماكينة .



شكل (148) مخطط يوضح مقطع عرضى لماكينة بثق.

عملية البثق: 1 - يملأ القادوس بحبيبات المادة الترموبلاستيكية .

2 - تلتقط الحبيبات بواسطة اللولب الدوار المحاط ببطانة مصلدة لاسطوانة البثق وتدفع للأمام وعلى طول اللولب الدوار وبإندفاع حبيبات البلاستيك إلى الأمام فإنها تسخن وتلين بتأثير العديد من العوامل مثل:

1 - السخانات الخارجية المحيطة بماسورة اللولب



2 - الحرارة الناتجة من إحتكاك الحبيبات مع جسم اللولب الدوار .

وفى أثناء حركة مواد البلاستيك المتلين بالحرارة على طول اللولب الدوار فإنها تمتزج فى صهير متجانس ومتماسك مع بعضه ، أو مع المادة الملونة (فى حالة إضافة لون إليها) وهذا التجانس يمنع حدوث تموجات سطحية ، أو عدم إنتظام المقطع للمنتج النهائى .
تدفع المادة المنصهرة تحت ضغط عال عبر رصة ترشيح (تمنع مرور الشوائب) إلى لقمة القالب . يخرج القطاع البلاستيكي المنبثق من اللقمة إلى وحدة التبريد ليتصلب متخذاً شكله النهائى بعد تقطيعه إلى الأطوال أو المساحات المطلوبة أو لفة على إسطوانات ذات أحجام وسعات معلومة .

بثق الشرائط والألواح المسطحة :

يتم عادة بثق الألواح المسطحة حوالى 6 سم ، بينما يطلق إسم الشرائط على منتجات البثق ذات السمك أقل من 0.25 سم . ويستخدم نفس نظام البثق فى القطاعات الأخرى (كالقضبان والأنابيب) فى بثق الألواح والشرائط مع ملاحظة اختلاف لقمة القالب ومعدات الاستلام النهائى .

بثق طبقة الحماية البلاستيكية على المواد المختلفة :

يمكن إستخدام طريقة البثق فى تغطية المواد المختلفة بغشاء بلاستيكي واقى (أو للتجميل) ، وذلك بضغط شرائط البلاستيك المنبثقة الساخنة من الماكينة مع المادة المطلوب تغطيتها بين بكرتين ضاغطتين ، بحيث تكون مادة البلاستيك أسفل المادة الأخرى . ولا تحتاج هذه العملية إلى إضافة مادة لاصقة حيث يكون الضغط الواقع على شريط البلاستيك الساخن كافياً لألتحامة بالمادة المطلوب لصقة عليها بإستخدام شرائط ذات عرض قياس مناسب لسطح المادة المطلوب تغطيتها . ويمكننا تغليف مواد كالورق والملابس والرقائق المعدنية بإستخدام طريقة البثق .

الشرائط البلاستيكية متعددة الطبقات :

يمكننا الحصول على شرائط متعددة الطبقات (كل طبقة تختلف فى مادتها عن الأخرى بإستخدام عدة باثقات فى الماكينة الواحدة تصب جميعها فى لقمة القالب) وتسمى هذه الطريقة بالبثق الأسهامى . وتستخدم الباثقات المتعددة لبثق عدة مواد بلاستيكية مختلفة أو ألوان مختلفة (لمادة واحدة) فى لقمة القالب وبواسطة نظام متشعب . والتطبيق العملى لهذه الطريقة ينتج عنه

لفائف الأطعمة المانعة للرطوبة وأبخرة الغازات ، وكذلك شفاطات المشروبات ذات اللونين ، وزجاج السيارات الأمامى . ويتم اختيار نوعى البوليمر على أساس التكلفة الاقتصادية ، أو بسبب الخواص الميكانيكية والفيزيائية المرغوبة لبعض البوليمرات والتي يراد إدخالها فى منتج واحد .

شرائط البثق بالنفخ: تستخدم هذه الطريقة نفس التقنية المستخدمة فى إنتاج الألواح ، إلا أن لقمة القالب تكون على شكل تجويف أنبوبى يندفع خلاله تيار هوائى يمدد الشريط على شكل اسطوانى يسمى الفقاعة . وأثناء تصلب الفقاعة فإنها تضغط من الجانبين بين بكرتين لتكوين شريط مزدوج السمك . ولقد وجد عملياً أنه من الأفضل بثق واستلام الفقاعة من أسفل إلى أعلى ثم تسطيحها بين البكرتين وحملها إلى بكرة اللف . وتستخدم هذه الطريقة فى عمل لفات شرائط البلاستيك لأستخدامها فى تغطية الأجسام كبيرة الحجم نسبياً مثل الماكينات والسيارات وغيرها . ويمكن قطع الشريط على مسافات قصيرة ولحامها من إحدى نهايتيها لتعطى لنا الحقائق البلاستيكية .

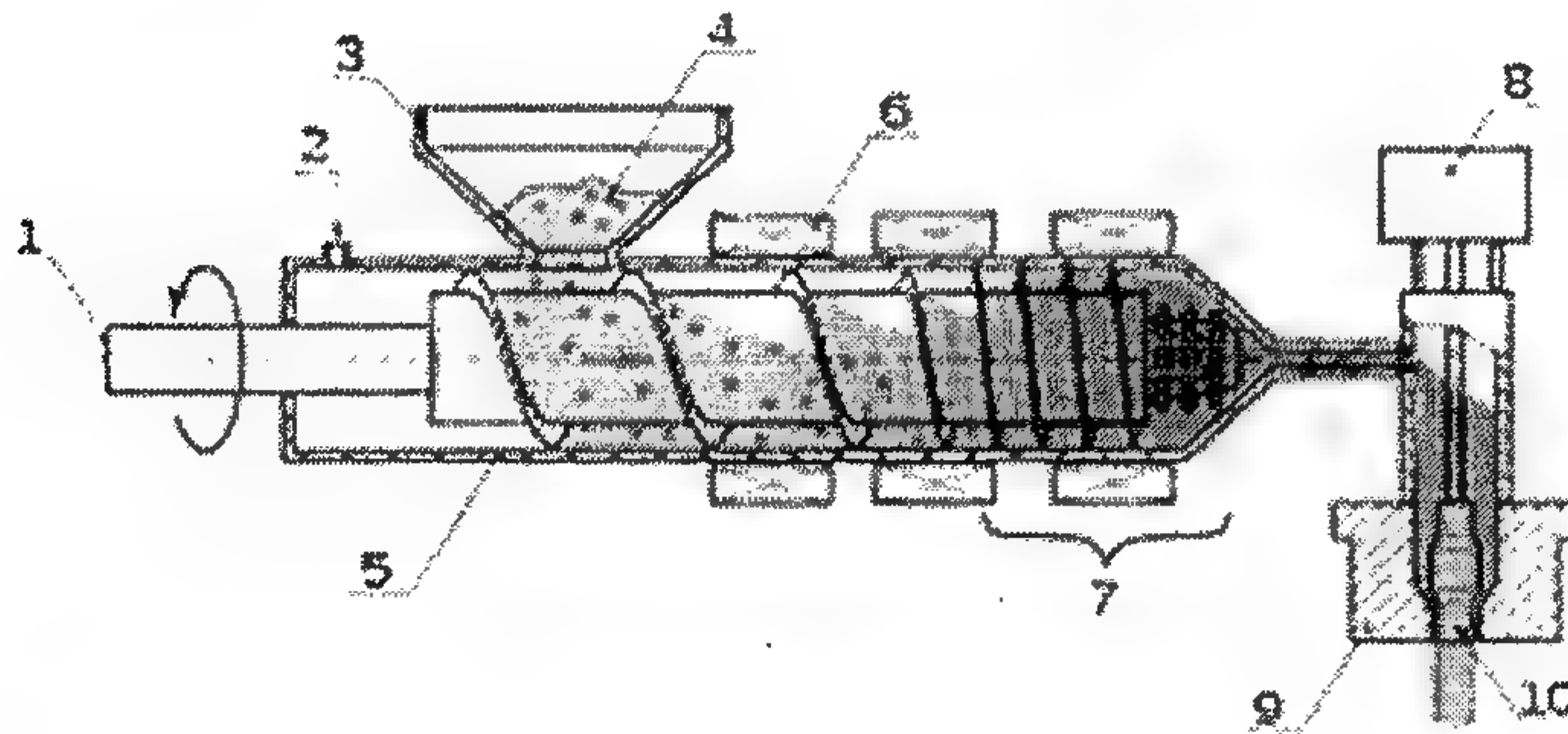
البثق لتغطية الاسلاك: من أهم التطبيقات العملية لطريقة البثق هو تغطية الأسلاك المعدنية والكابلات بمادة بلاستيكية عازلة للكهرباء ومقاومة للتآكل والعوامل الجوية ، وهى تماثل عملياً بثق الأنابيب فى لقمة القالب حيث تستبدل بدليل متدرج (بالتناقص) يمر من خلاله السلك المعدنى المراد تغطيته . وأثناء مرور المادة البلاستيكية الساخنة عبر لقمة القالب فإنها تحيط بالسلك المعدنى الساخن (تكون درجة حرارة مماثلة لدرجة انصهار المادة البلاستيكية) ويخرج الاثنين كوحدة واحدة من لقمة القالب حيث يبردا . ويلف السلك أو الكابل على بكرات ذات أحجام وأطوال قياسية . ومن الراتنجات الشائع استخدامها فى تغطية الأسلاك والكابلات راتنج البولى إيثيلين وكلوريد البولى فينيل ، كما يستخدم أحياناً راتنج السليكون للكابلات ذات المقاومة العالية للحرارة .

البثق لعمل الحبيبات والمركبات: تستخدم تقنيات البثق فى مصانع إنتاج المركبات الراتنجية وذلك لخلط وتلوين الحبيبات الراتنجية التى تباع إلى مصانع إنتاج المنتجات البلاستيكية النهائية . وغالباً تحتاج الراتنجات الأساسية إلى مواد اضافية لتناسب تطبيقات عملية محددة ذات مواصفات خاصة ، أو قد تحتاج إلى التلوين بلون مطلوب ، ويكون الإنتاج

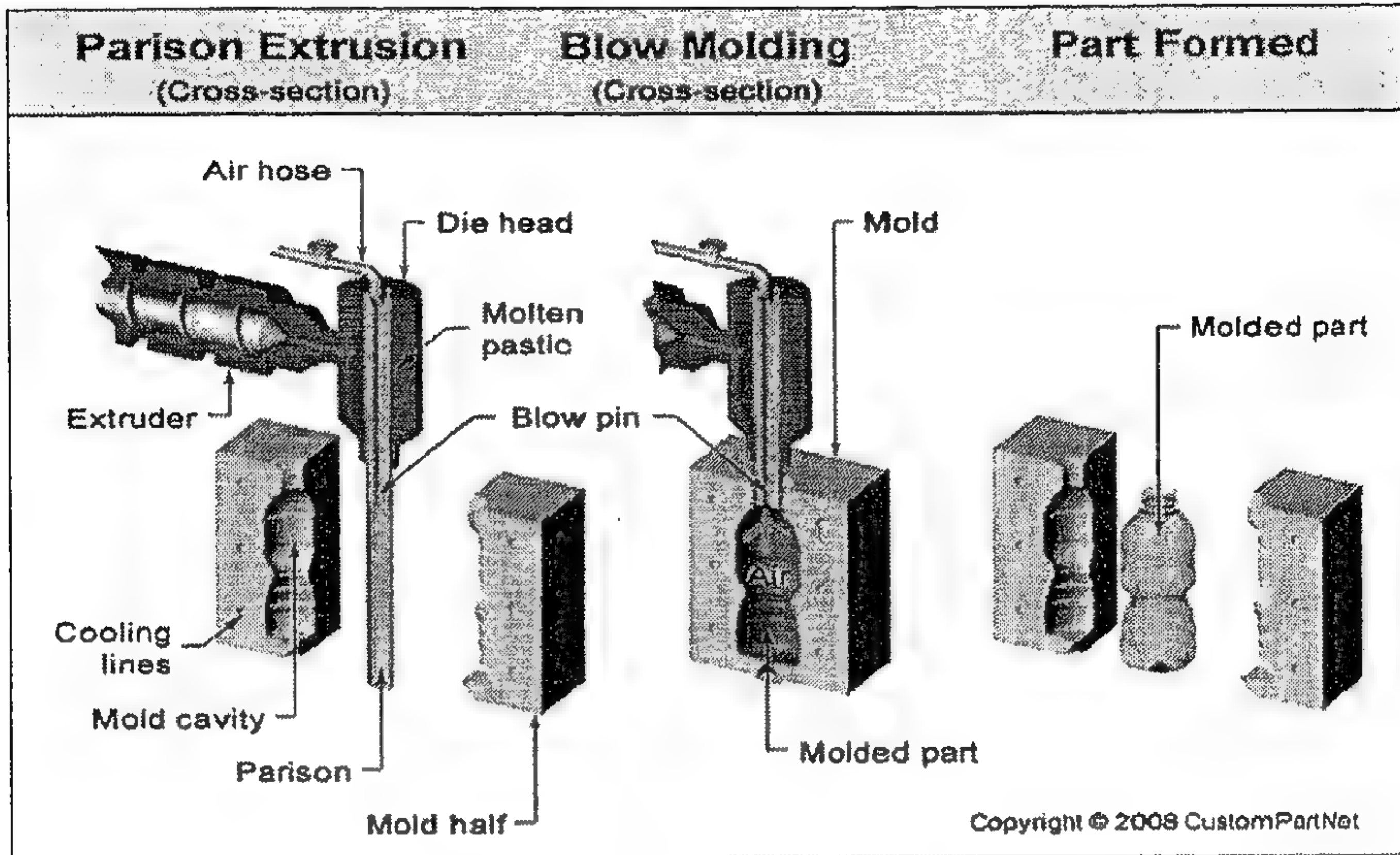
المطلوب على شكل عصى أو حبيبات . وتضاف المواد الإضافية أو الألوان إلى الراتنج وتخلط جيداً لتكوين مزيج متجانس في الحبيبات الناتجة ، وبالطبع فإن لقمة القالب تصمم بحيث يخرج الراتنج منها على شكل حبال يتم تقطيعها إلى قطع صغيرة حبيبية الشكل لا يتجاوز طولها 2 - 3 مم ثم تعبأ في الأكياس وبذلك تكون جاهزة للتشغيل والتصنيع . ويجدر الإشارة إلى أن المصطلح المستخدم ويختلف شكل الحبيبات من الأسطوانى Master batch للدلالة على ملونات اللدائن إلى المكعب أو الكرات الصغيرة البيضاء أو الملونة حسب الطلب .

تشكيل البلاستيك بطريقة النفخ: تستخدم قوالب النفخ فى إنتاج الأجزاء البلاستيكية من البلاستيك المتلين بالحرارة . وتتبع هذه الطريقة مع معظم البوليمرات التى يمكن نفخ مصهورها كما فى حالة الزجاج ، حيث تستخدم بكثرة لصناعة المنتجات المجوفة مثل القناني والجراكن ولعب الأطفال والحاويات المختلفة وبعض أجزاء الأثاث المنزلية . وتتضمن عملية التشكيل بالنفخ الخطوات التالية:

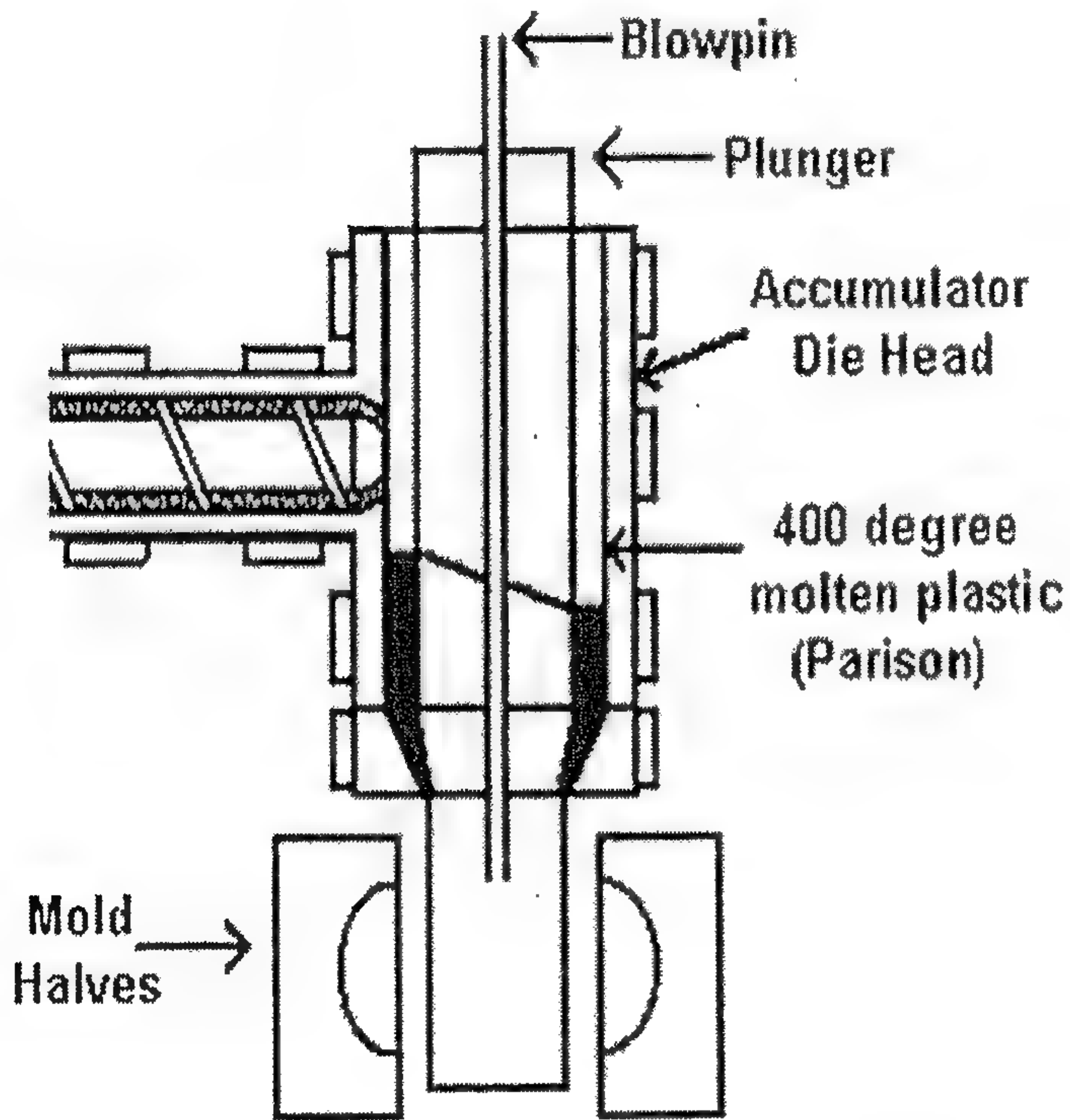
- 1 - تليين الراتنج بالتسخين وذلك بإستخدام باثق ودفع المصهور إلى لقمة القالب .
- 2 - تكوين الشكل الأولى (الباريزون) حتى يكون جاهزاً للدخول بين نصفى القالب .
- 3 - نفخ الأسطوانة داخل القالب بواسطة هواء مضغوط يقوم بفرد مادة الباريزون المنصهرة أمام جدران تجاويف القالب متخذة شكلة ، وعند غلق نصفى القالب فإن الضغط الهيدروليكي المستخدم فى الأغلاق يقوم بثنى نهايتى أسطوانة الباريزون .
- 4 - بعد فترة زمنية محددة تكفى لتبريد المنتج ينفث نصفى القالب ويسقط المنتج خارجاً من القالب .



شكل (149) مخطط (مقطع عرضي) لماكينة تشكيل بالنفخ

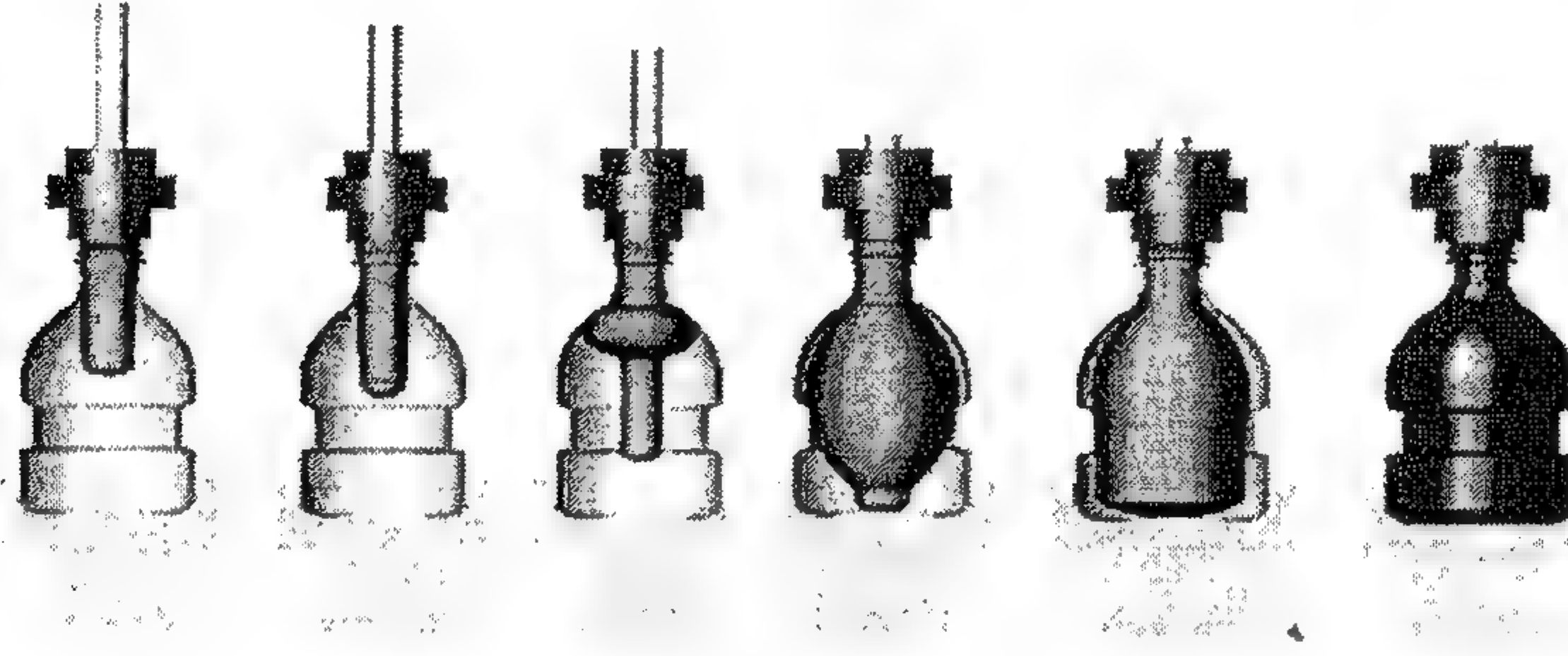


شكل (150) خطوات عملية التشكيل بالنفخ



شكل (151) مخطط يوضح مقطع عرضي لطريقة نزول الباريزون وأبرة النفخ.

عملية التشكيل بالنفخ مع الحقن: تختلف هذه العملية عن عملية النفخ العادية في أن الباريزون يتم إنتاجه بواسطة الحقن. ويتم تثبيت الباريزون في قالب حول خابور في الوسط، ثم ينقل إلى قالب النفخ حيث يشد بين نصفية، وفي هذه المرحلة يدفع هواء مضغوط خلال الخابور الأوسط لفرد الباريزون على تجايف القالب. وتتميز هذه العملية بأن المنتج النهائي لا يحتاج إلى قطع الزوائد حيث أنه لم يتم عمل تثنية أصلاً قبل القالب، كما تعطى سطحاً أملساً متجانساً، وكذلك شكل العنق يكون مضبوطاً مما يعطى القدرة لتصنيع الحاويات ذات الأشكال الغير تقليدية بهذه الطريقة إلا أن تكلفة هذه الماكينات لاتزال عالية وذلك لضرورة وجود قالبين ومحطتين للقالب، كما أن زمن المشوار فيها أطول من الماكينات العادية، كما توجد بعض القيود على حجم وشكل القالب المستخدم.



شكل (152) مخطط لطريقة التشكيل بالحقن والنفخ.

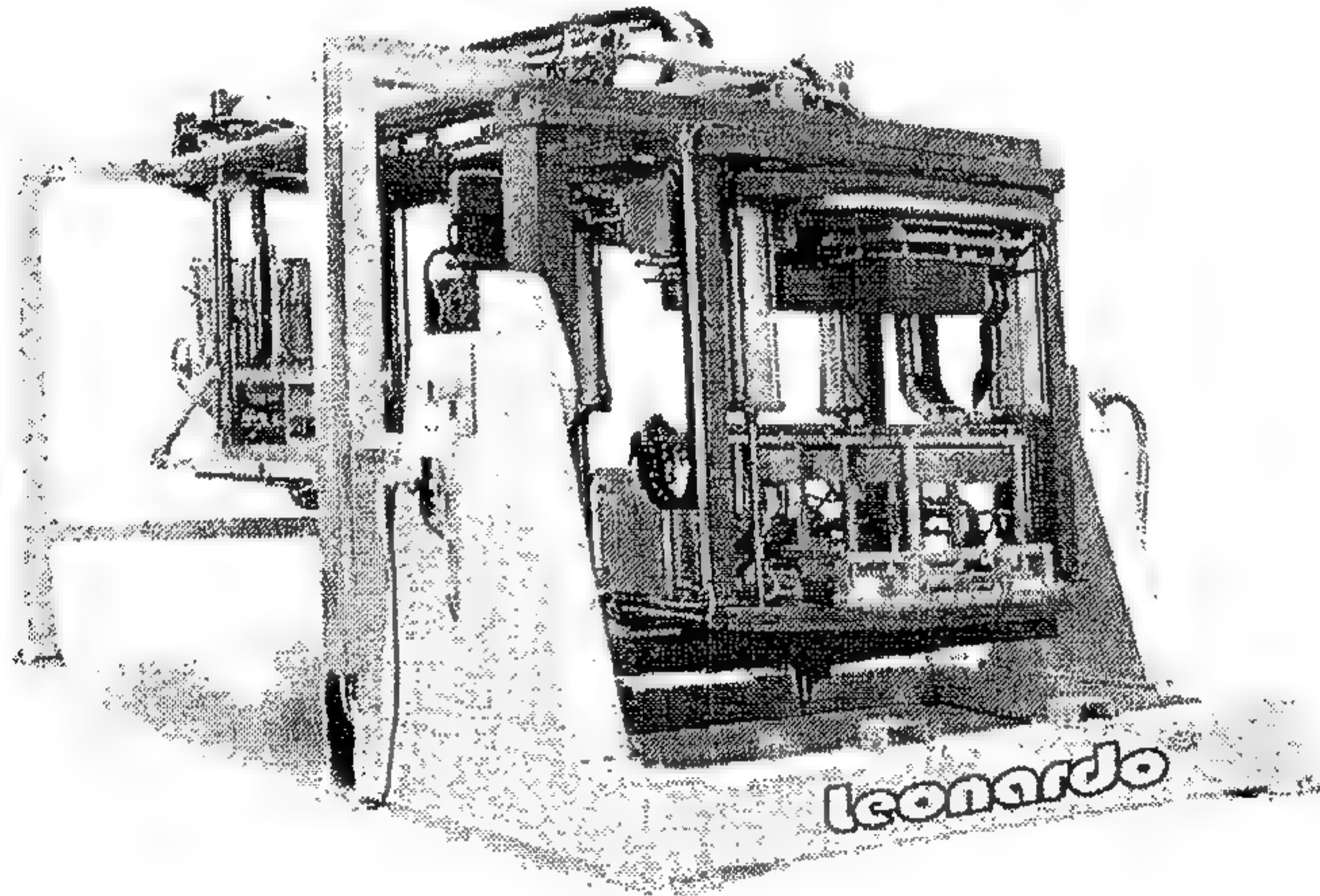
جدول (45) مزايا كل من طريقة القولبة بالنفخ والحقن وطريقة القولبة البثقية.

التشكيل بالنفخ والحقن Injection Blow Molding	التشكيل بالنفخ والبثق Extrusion Blow Molding
المنتجات النهائية لا تحتاج إلى تهذيب أو صقل والسيطرة على سمك وأبعاد المنتجات تكون أدق نسبياً.	طاقة التصنيع أعلى نسبياً وخاصة للمنتجات الصغيرة والمتوسطة الحجم.
يمكن تشكيل منتجات عديمة التناظر.	عملية الإنتاج سريعة ومستمرة.
هذه الطريقة أقل تبذيراً لمصهور البوليمر.	تحتاج إلى قالب واحد بسيط نسبياً لكل قطعة.
لا تحتاج إلى وحدة إعادة طحن مخلفات البوليمر.	تكاليف المعدات أقل
يكون للمنتجات النهائية بعض الخصائص المرغوبة مثل اللمعان.	يمكن صناعة منتجات قليلة التوتر.
تكلفة المعدات عالية.	انتشار المواد الملونة يكون أفضل.

ويوجد عوامل رئيسية فى التشكيل بالنفخ قسم منها متعلق بالخصائص التصنيعية والتشغيلية، والآخري متعلقة بخواص القطعة المصنوعة بهذه الطريقة. فمن العوامل المتعلقة بالنوع الأول الخواص الأنسيابية لمصهور البوليمر، ودرجة حرارة القالب أو المصهور المناسبة، وفجوة التشكيل الأولى وكيفية تكوينه، وزمن الدورة الواحدة من القولية الذى يعتمد أساساً على سرعة التبريد التى تحتاج إلى وقت طويل نسبياً مقارنة بالزمن الكلى للدورة الواحدة، الضغط الانتفاخى. أما النوع الثانى من العوامل التى تتعلق بخواص المنتج فهى صلادة ومرونة المنتج والتى بدورها تعتمد على سمك القطعة ونوع البوليمر المختار لصناعتها مواصفاتها الضوئية مثل اللعان والملمس الناعم وتجانس السمك ومدى الأنكماش الحاصل فيها نتيجة التبريد المفاجئ للمصهور والآثار المحددة لنصفى القالب parting line ومدى بروزها والذى يعتمد على جودة تصميم القالب.

التشكيل بواسطة القولية الدورانية؛

لقد أصبحت هذه الطريقة من طرق التصنيع ذات صيت كبير بالنسبة لتصنيع البولى أوليفينات وذلك للمزايا العديدة وأمكانية تصنيع منتجات كبيرة الحجم بتكاليف أقل بكثير من الطرق السابقة الذكر. وتتضمن هذه الطريقة وضع مسحوق البوليمر فى تجويف قالب بسيط يجرى مع تدوير القالب بالأتجاه الأفقى والعمودى حتى يتخذ مصهور البوليمر شكل القالب. وتستخدم هذه التقنية فى صناعة كرات القدم والسلة ومساند الأذرع فى السيارات وألعاب الأطفال وبعض الأجزاء الصناعية التى نحتاج فيها إلى مرونة وصلابة المنتج.



شكل (153) صورة لماكينة تشكيل دورانى.

طريقة القوالب بالبلاستيكزول :

البلاستيكزول هو معلق من مخلوط راتنجات كلوريد البولى فينيل والعوامل المنشطة للتلدن (وهى المواد الكيميائية المضافة لتحسين التشغيل وتقليل التقصف) ، وهذا المخلوط يمكن تشكيله فى قوالب ، صبه أو تحويله إلى شرائط تحت تأثير الحرارة.

البلاستيكزولات سوائى يتراوح قوامها بين قوام الماء وقوام السوائى الثقيلة فى درجة حرارة الغرفة (25 - 30 °م) ، وبتأثير الحرارة فان حبيبات الراتنج الدقيقة تنصهر وتتفاعل مع العوامل المنشطة للتلدن لتكوين مادة صلبة متينة ومرنة عند درجة 176 °م ، ويمكن تحويل البلاستيكزول من سائل إلى صلب دون تأثير الضغط حيث يتلاءم مع عمليات التشكيل فى قوالب أو عمليات التغطية باستخدام معدات بسيطة التكاليف. ولما كانت معظم البلاستيكزول عبارة عن مواد صلبة فان الفاقد فى وزنها أثناء الأنصهار قليل ، ويمكن تشكيلها بالصب أو بالرش على الأسطح ، كما يمكن دفعها فى قوالب أو غمس القالب فى سائل بلاستيكزولى. والبلاستيكزولات مواد ذات مدى واسع من الألوان ودرجات متعددة من المرونة.

القوالب بالغمس DIP MOULDING :

تستخدم هذه التقنية فى تغطية الأجسام المختلفة أو جزء منها بطبقة ذات سمك معين من البلاستيك ، ويتم ذلك بغمس قالب ذكر ساخن فى سائل البلاستيكزول حيث ينصهر البلاستيك على سطح القالب المنغمس متخذاً شكله وبعد ذلك ينزع المنتج من القالب ، ويمكن الاستغناء عن القالب واستخدام الجسم نفسه إذا كان المراد تغطيته كله بالبلاستيك كما فى شموع الأحتراق (البوجيات) ألعاب الأطفال ، الأحذية ، محافظ النظارات ، مقابض الأدوات المختلفة ، صمامات تشغيل الآلات ، ومطبيقات تجفيف الصحون. وفى حالات الإنتاج الوفير كما فى الصناعة فان خط الإنتاج يشمل طلبية تدفع بالسائل البلاستيكزولى إلى خزان ساخن يتم فيه غمس القوالب أو الأشياء المطلوب تغطيتها بالبلاستيك ، ثم منطقة تبريد تتبعها محطة لنزع المنتج عن القالب الذكر اذا كان مطلوب إعادة تشغيله ، ويسخن القالب عادة إلى درجة حوالى 150 °م ليعطى سمك جدارى يتراوح ما بين 0.3 - 0.15 سم ويغمس القالب فى خزان البلاستيكزول الساخن فترة ما بين 3 - 5 دقائق ثم يرفع ببطء ثم يوضع فى فرن درجة حرارته 150 °م لاستكمال صهر البلاستيكزول لمدة تتراوح بين 5 - 15 دقيقة. ثم ينقل الى منطقة التبريد حيث

يرش بالماء العادى ثم ينزع المنتج عن القالب (فى حالة استخدام قالب معدنى) أما إذا كان المنتج يغطى كامل الجسم المنغمس فتعتبر منطقة التبريد هى نهاية المطاف له .

الغمس على البارد : يمكن تكسية الأجسام المختلفة بطبقة من البلاستيترول على البارد خاصة إذا كانت نوعية هذه الأجسام لا تتحمل الحرارة أو تتأثر بها تأثير سلبى وفي هذه الحالة لا تحتاج إلى فرن لاستكمال عملية التكسية ويكتفى بتيار هوائى جاف .

التكسية بالرش SPRAY COATING

يستخدم رشاش البلاستيترول وذلك لعزل المواد ، عزل الصوت ، عمل طبقة حماية على الاجسام المعدنية . . . الخ . وتستخدم معدات للخدمات الشاقة خاصة لعملية الرش بالبلاستيترول ثم يدفع تيار من الهواء الساخن الجاف لاستكمال عملية تماسك وتصلب البلاستيترول على السطح المكسى . وتصلح هذه الطريقة لتغطية السطوح الكبيرة مثل جدران خزانات قاطرات السكك الحديدية ، والجسم الخارجى لسيارات الركوب والتي تغطى بطبقة من بلاستيترول كلوريد البولى فينيل لعمل طبقة حامية ضد الصدأ والخدش .

القولبة بالتسييل SLUSH MOULDING

هى إحدى وسائل تشكيل اللوالب اعتماداً على خاصية قدرة البلاستيترول على التصلب الفورى بتأثير حرارى .

ويستخدم لذلك قالب ألومنيوم مجوف ساخن يملأ بالسائل البلاستيزولى الذى يتخذ شكلاً هلامياً فور ملامسته لجدران القالب ، ويبقى البلاستيترول داخل القالب الساخن فترة بين 3 - 5 دقائق حيث يتراكم مكوناً السمك الجدارى المطلوب ، ثم يفرغ القالب من سائل البلاستيترول الزائد قبل أن يتصلب ، ثم يوضع القالب فى فرن تتراوح حرارته بين 177 - 205 °م لبضع دقائق حتى ينصهر الجدار البلاستيزولى المتكون على سطح القالب الداخلى ثم يبرد بالماء ويفتح القالب لإخراج المنتج . ويتم التحكم فى سمك جدار المنتج حسب درجة حرارة القالب والمدة التى يمكثها السائل البلاستيزولى داخل القالب . وتستخدم تقنية القولبة بالتسييل فى صناعة الأجزاء المجوفة لعرائس الأطفال ، بصيلات الحقن الطبية ، وكذلك ألعاب الأطفال المجوفة المرنة .

التشكيل الرغوى:

وهذه من الطرق المتعددة لإنتاج البلاستيك الإسفنجى وكل هذه التقنيات تتضمن إدخال غاز ساخن من راتينج البلاستيك ، حيث يتمدد هذا الأخير ويكون فقاعات داخل الراتنج حتى يبرد ، ويكون المنتج النهائى عبارة عن بلاستيك إسفنجى خفيف الوزن .
أما من أجل تقوية البلاستيك الإسفنجى فيقوم المصنعون بإضافة الراتينج مع تغيير الطريقة المستعملة فى التصنيع ، ويكون قوياً لاستعماله عازل فى المنازل وفى تغليف وتعبئة الوجبات السريعة ويكون ليناً لاستعماله فى المساند ووسادات الأثاث .

التشكيل الحرارى:

هى العملية الأقل تكلفة من حيث المال بالمقارنة مع العمليات الأخرى . وتتم بتثبيت رقائق البلاستيك فوق القالب وتسخينها حتى تصبح لينة ، ثم تقوم مضخة الهواء بامتصاص الرقائق اللينة إلى الأسفل حتى تغطي جميع القالب وهكذا تبرد وتتصلد فى أشكال وقوالب مختلفة . وأهم منتجاتها أحواض الاستحمام وقواعد الحمامات والرشاشات . . . الخ .

البلورات السائلة:

liquid crystal

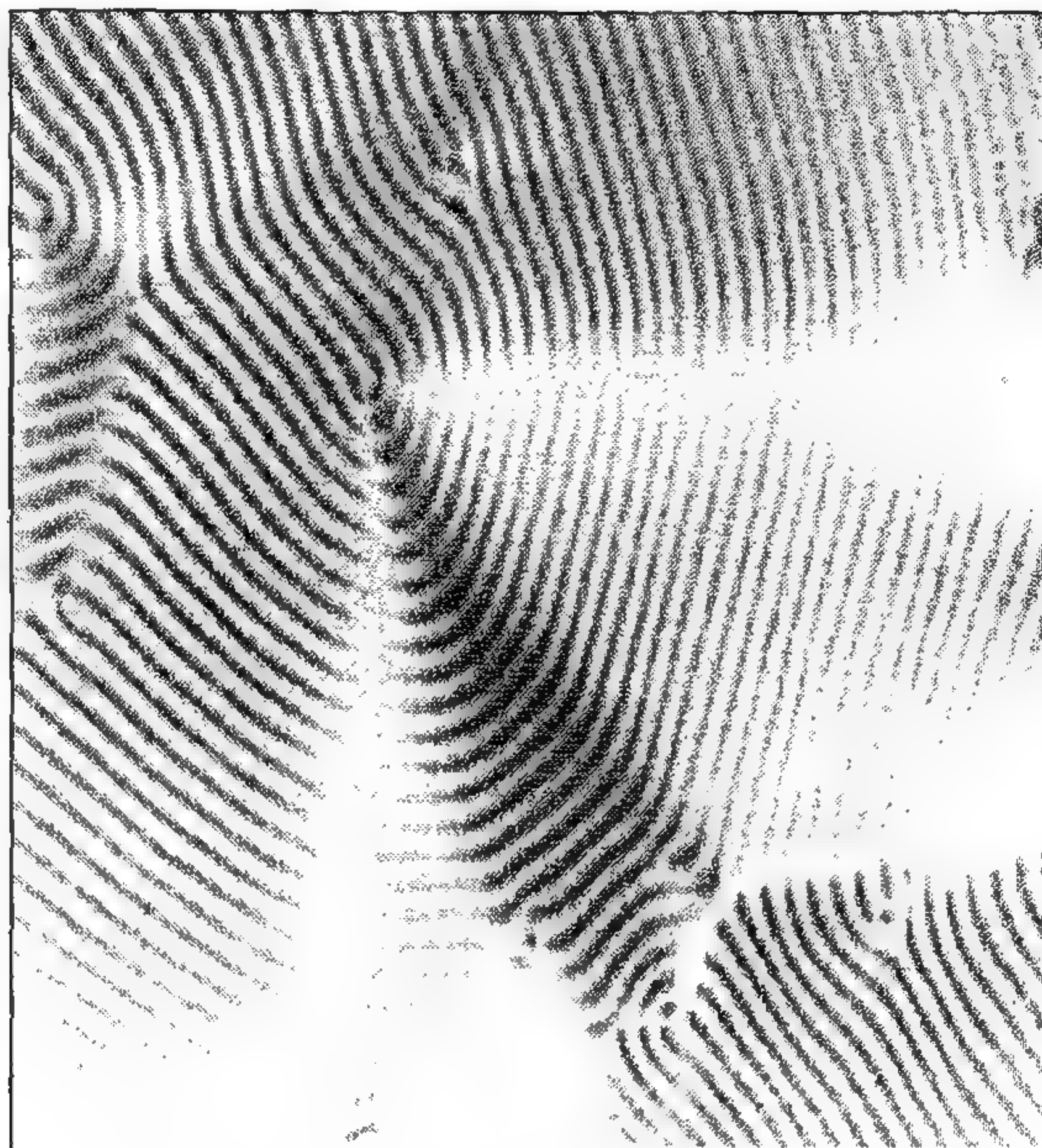
لم يعد أحد يعير إهتماماً يذكر للأحرف والأرقام التى تومض وتخبو بسرعة لا تتجاوز الأجزاء من الثانية على شاشات العرض وكأنها كتابة أشباح خفية . ومع أن العالم لم يعرف هذه الظاهرة إلا من زمن قريب ، فإن إتساع إنتشارها جعل منها أمراً عادياً بسرعة هائلة ، حيث يستخدم ملايين البشر هذه التكنولوجيا يومياً فى مجالات عديدة: بشكل ساعات يدوية رقمية ، أو حاسبات أو لوحات عدادات السيارات ، أو ألعاب الجيب الكمبيوترية أو لوحات الأعلام عن المواعيد فى المطارات ومحطات السكك الحديدية . . . الخ . ومع ذلك ، فإن كل هذا الذى نراه ليس إلا تطبيقات الجيل الأول من تكنولوجيا تمهد الطريق أمام ثورة وشيكة فى عالم التلفزيون . وقد أطلق العلماء إسم العرض بالبلورات السائلة Liquid Crystal Display على النظام الجديد للعرض الألكترونى للأحرف . ولهذا النظام تاريخ طويل وشاق . نعلم أن المواد فى الطبيعة تكون إما فى الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية . فالحالة الصلبة تكون فيها جزيئات المادة مرتبة باتجاه محدد وفى مواقع محددة بالنسبة لبعضها البعض

أى لا تتحرك. أما فى الحالة السائلة فإن جزيئاتها تكون فى حالة حركة مستمرة ولا يجمعها إتجاه ترتيب محدد. ولكن هناك بعض المواد تكون فى حالة وسطية أى بين السائل والصلب حيث تحافظ جزيئات المادة فى هذه الحالة على إتجاه ترتيبها كما هو الحال فى جزيئات المادة الصلبة، ولكن فى نفس الوقت تتحرك مثل جزيئات الحالة السائلة، وهذا يعنى أن البلورات السائلة ليست حالة صلبة وليست حالة سائلة ولكن بين الحالتين معاً، ومن هنا جاءت التسمية بالبلورات السائلة. إذن فالبلورات السائلة هى طور وسط intermediate بين الحالة الصلبة البلورية المنتظمة، والحالة السائلة العادية غير المنتظمة. ولهذه المادة الغريبة صفة تتسم بالشذوذ، إذ أنها تنصهر فى حرارة تبلغ 145 درجة مئوية، ولكنها لا تصبح سائلاً لاً لون له إلا عندما تصل الحرارة إلى 179 درجة مئوية، وفى هذه الحالة الوسيطة تكون المادة حليبيه غير شفافة. فهى مادة تسيل فى بعض الاتجاهات مثل السوائل ولكن فى بنيتها بعض الانتظام الذى يميز البلورات. كان الطبيب الألمانى رودلف فيرشوف أول من شاهد بالمجهر طور حالة سائلة بلورية. ففى عام 1853 اكتشف فيرشوف الميلىن Myelin وهى المادة التى تتغمد الأعصاب لكنه لم يدرك فى حينه أنها بلورة سائلة. بقى الحال كذلك حتى النصف الثانى من القرن التاسع عشر، إذ تمكّن الفيزيائى الألمانى أوتو ليهمان الذى كان مهتماً بدراسة الأنصهار، من تعرف حالة الطور المتوسط. وبحلول عام 1889 كان ليهمان قد اشتهر بدراساته عن التبلور الذى كان يلاحظه بالمجهر. كان عالم النبات النمساوى فردريك راينيتزر يعمل فى ذلك الوقت على مادة اصطنعها أطلق عليها اسم بلورات الكولستيريل Cholesteryl، وقد لاحظ ظاهرة فريدة من نوعها فى أثناء تحديده درجة انصهار تلك البلورات البيضاء، فالمواد النقية تتحول من صلبة إلى سائلة عند درجة حرارة محددة تميز المادة النقية. وقد بدا لراينيتزر أن لتلك المادة نقطتى انصهار، إذ انصهرت عند درجة الحرارة 145.5°م لتشكل سائلاً عكراً، وبازدياد درجة الحرارة وبالتحديد عند الدرجة 178°م صار السائل صافياً. وتحصل العملية المعاكسة عند تبريد السائل الصافى. قام ليهمان، بطلب من راينيتزر، بفحص الطور العكس، أو ما يعرف الآن بالطور المتوسط me-ophase. فهذه المادة تتمتع بسيولة السوائل الحقيقية حتى إن بعضها أكثر حركية من الماء وتتميز فى الوقت نفسه بخاصة الانكسار المضاعف (المزدوج) birefringence مثل بعض البلورات. فهذه البلورات السائلة تسلك سلوك بعض البلورات الصلبة المنتظمة فى توزيع

ذراتها عندما ينظر إليها من خلال المقطبات المتصالبة المستخدمة في دراسة استقطاب الضوء. فبخلاف السائل العادي الذي كان سيبدو أسود اللون لدى النظر إليه من خلال المقطب المتصالب، بدا الطور المتوسط هذا ملوناً بألوان بديعة. وفي أواخر أغسطس 1889 اقتنع ليهمان أنه كان يتعامل مع بلورات طرية مما دعاه إلى تسميتها البلورات السائلة وهو ما عرفت به منذ ذلك التاريخ، مما فجر خلافاً عنيفاً داخل الأوساط العلمية التي أظهرت إهتماماً فورياً بهذه الظاهرة. وسرعان ما راحت الصناعة الكيميائية الألمانية تعمل على استطلاع حقائق البلورات السائلة من دون أن تكون لديها أى فكرة واضحة عن الطريقة التي يمكن استعمالها بها. وكانت شركة ميرك التي تتخذ من دارمشتات مقراً لها هي الرائدة في هذا الميدان، إذ أنزلت ما أسمته بالبلورات السائلة والمائعة إلى الأسواق منذ عام 1904 وفي السنة نفسها نشر أوتوليهمان في كارلسروه دراسة عن هذا اللغز، ولم تمض ثمانى سنوات إلا وبدأت مبادرة شركة ميرك تعطى ثمارها المربحة، وقد قامت هذه الشركة الرائدة في عالم البلورات السائلة بدراسة خصائص عدة مئات من المواد البلورية السائلة. وفي عام 1968 اكتشف جورج هيلماير في مدينة برنستون الأمريكية أنه إذا ما تعرضت البلورات السائلة إلى شحنة كهربائية فإنها تكسر الضوء بشكل مغاير لذلك الذي تكسره فيها البلورات نفسها إذا لم تكن واقعة داخل حقل كهربائي، وكانت هذه ملاحظة شكلت نقطة إنطلاق عظيمة بالنسبة لفريق أبحاث شركة ميرك وكان هذا الفريق قد درس سلوك الجزيئات في سلسلة كاملة من البلورات السائلة، وسرعان ما استطاع التحقق من ماهية المركبات التي تظهر خواص كسر الضوء التي اكتشفها هيلماير أكثر من غيرها. واستطاع الفريق كذلك بتوجيهه شحنة كهربائية إلى مناطق معينة إيجاد مناطق ضوء وعتمة متناقضة فيما بينها. وشكلت هذه الخطوة بداية ثورة البلورات السائلة التي يمكن توضيحها كما يلي: عندما تسخن المواد الصلبة أو معظمها فإن جزيئاتها تعيد ترتيب نفسها بأنماط عشوائية، أما جزيئات البلورات السائلة الشبيهة بالعصيات فترتب نفسها على شكل مجموعات منتظمة عندما ترتفع الحرارة إلى درجة الانصهار وعلى العموم، فإن نمطاً واحداً من أنماط التشكل هذه يبدو مفيداً للعلم، أى عندما ترتب الجزيئات أنفسها طويلاً بحيث تسمح لأشعة الضوء بالمرور من خلالها. وعندما تتعرض هذه الجزيئات لشحنة كهربائية فإنما تدور حول نفسها بمقدار تسعين درجة، وهذا يعنى إمكانية التحكم بدرجة نفاذ الضوء عبرها، مما يؤدي بالتالي التيار الكهربائي إلى أنه ينتج تداعياً

سريعاً للضوء والعتمة في مناطق على شاشة العرض. ويمكن للمرء أن يلاحظ هذه الظاهرة على شاشة الساعة الرقمية، مثلاً حيث يكون كل رقم مكوناً من شريط النقاط المنفصلة إحداها عن الأخرى والمعرضة أفرادياً لشحنة كهربائية. وإذا كان التقدم الذي تحقق أخيراً في ميدان الميكروإلكترونيات قد جعل هذا ممكناً فإن فريق أبحاث شركة ميرك ما زال يعمل على تحسين نظام العرض الرقمي، وقد قام بخلط مركبات جزيئية تتألف من 12 أو 15 مادة مختلفة أو أكثر لهذا الغرض. وفي مطلع السبعينات عثر العالمان الألمانيان شتادت وهالفريش على طريقة لتحقيق الكمال في هذا المجال إذ اكتشفا تقنية معقدة ومتطورة لفصل مجموعات أو تكتلات من البلورات السائلة، تماماً كما تفعل سيدة البيت عندما تعصر منشفة مبللة لتجفيفها. وعند كل نهاية من نهايتي مجموع الجزيئات تقوم مرشحات بصرية بصد كل تردد إلى أشعة الضوء باستثناء ترددات معينة. مما يعزز التباين أو التناقض بين الضوء والعتمة. وأدى هذا الاختراع إلى فتح الطريق مباشرة أمام الجيل الثاني من العرض بالبلورات السائلة وهو الجيل الذي أصبح يمتلك اليوم درجة عالية من السرعة ومن إمكانية الاعتماد عليه، وخلال سنوات قليلة أنتجت شركة ميرك سلسلة جديدة من العارضات بالبلورات السائلة مستخدمة مركبات مؤلفة من مئات الجزيئات المفصلة على المقاس، وأنزلت هذه العارضات إلى الأسواق. وهناك شركات ألمانية أخرى تعمل الآن في صناعة أنظمة عرض أكثر فأكثر تعقيداً وطموحاً، وقد أدت مشروعات ألمانية- يابانية مشتركة إلى إنتاج أجهزة مذهلة، مثل التلفزيونات التي لا تزيد في حجمها عن حجم ساعة اليد، وإن كانت غير ملونة. وكذلك فقد تم تطوير مبرقة كاتبه (تليبرنتر) ذات عارض بالبلورات السائلة لرصد البث والاستقبال، ويمكن لهذا الجهاز أن يلحق بآلة طباعة عادية إذا كان المطلوب هو تأمين طباعة منتظمة. وكان آخر الاختراعات في الثمانينات في مجال العارضات بالبلورات السائلة عبارة عن جهاز تلفزيون ملون غاية في ضالة الحجم أنتجته شركة سايكو اليابانية بالاعتماد على نظام لعرض الألوان حصلت عليه من شركة ميرك. كما تم أخيراً إطلاق برنامج واسع للأبحاث يهدف إلى العثور على المواد الكيميائية اللازمة للعرض الملون بواسطة البلورات السائلة، بإعتبار أنه قد تم فعلاً العثور على طريقة للحصول على عدد من الألوان، منها الأصفر والأحمر والأزرق والأخضر والبرتقالي، فإنه يمكن القول بأن إنتاج الألوان الأخرى الهامشية أصبح ممكناً. وكانت إحدى العقبات الرئيسية الأخرى هي مشكلة تنظيم الآلاف من

نقاط الصورة مرتبة في صفوف أفقية وعمودية على شاشة كبيرة مسطحة. وكان التنظيم الأفرادى لهذه النقاط يعنى إضافة كمية هائلة من أسلاك الربط، ولكن إحدى المعالجات لتجاوز هذه المشكلة بدأت الآن بالبروز فيما يسمى بالتقنية التعااقبية multiplex technique التى تجعل من الممكن تنظيم ما يصل إلى 128 صفاً باستخدام منفذ واحد. وبالمقارنة مع أنبوب الشعاع المهبطى فإن شاشة العرض بالبلورات السائلة تبدو مضغوطة إلى أقصى الحدود، إذ لا تتجاوز سمك الأصبع، كما أنها لا تحتاج إلى أكثر من تيار كهربائى لا يزيد عن جزء من الواط. وهذا كله يفتح الباب أمام توقع إمكانية أن تصبح شاشات العرض بالبلورات السائلة أجهزة منزلية في وقت أقصر مما يظن الكثيرون، ولا شك فى أن هناك مسافة من الطريق لا بد للتكنولوجيا من أن تقطعها قبل أن يبدأ إنتاج هذه الشاشات على نطاق واسع، ولكن الخبراء يؤكدون أن البلورات السائلة وشاشاتها هى تقنية تليفزيون المستقبل. إن القوى الجزيئية التى تنتج منها حالات البلورات السائلة ضعيفة جداً فى بعض الاتجاهات، فهى لذلك تتأثر بتغير الضغط الميكانيكى، والحقول الكهربائية المغناطيسية ودرجة الحرارة، والوسط الكيميائى. ففى حين تترتب المحاور الجزيئية عشوائياً فى سائل مؤلف من جزيئات غير متناظرة، نجد أن هنالك نوعاً آخر من الاصطفاف alignment فى البلورات السائلة. وقد بين دانيال فورلاندر من جامعة هالى بألمانيا عام 1924 أن شكل جزيئات بعض المواد ذات الأطوار البلورية السائلة عصوية وليس كروياً كما كان المعتقد. ويمكن لهذه الجزيئات، إلى جانب ترتيبها المكانى، أن تتوجه جميعها إلى جهة واحدة ويسمى هذا الترتيب التوجهى orientational. وعندما تنصهر بلورة عادية، تتغلب الطاقة الحرارية على القوى الجزيئية فتتكسر بنيتها ويتخرب ترتيبها المكانى، لكنها قد تحافظ على ترتيبها التوجهى. وهذا ما رآه رانيترز عندما انصهرت بلورات بنزوات الكولستريل وأعطت السائل العكر. فالطور الناتج يتألف من جزيئات مصفوفة متوازية فيما بينها بعض الشيء، ولكنها مع ذلك موزعة عشوائياً فى الفراغ ويمتد الترتيب التوجهى عبر ملايين الجزيئات ويسمى اتجاه الترتيب هذا الموجّه director.



شكل رقم (154)

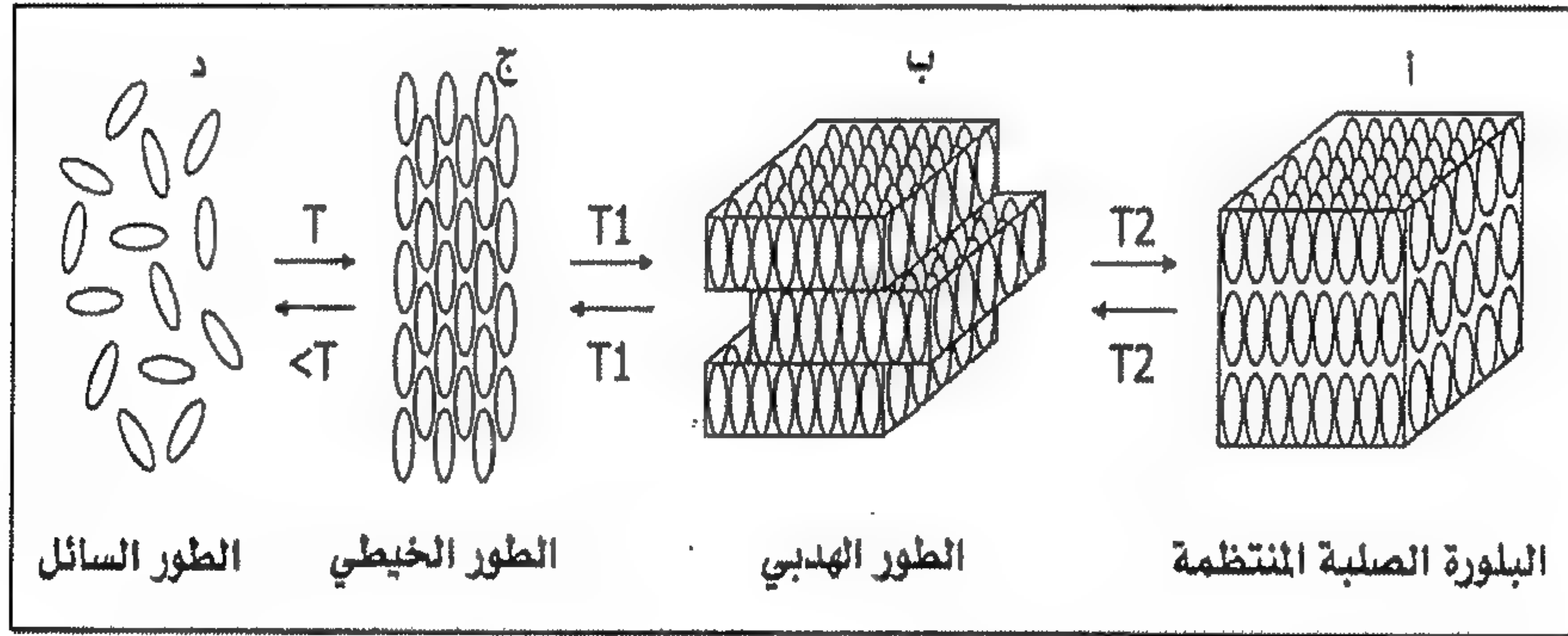
يظهر تحت المجهر الاستقطابي البلورات السائلة نسيجاً جميلة تمثل بنية مثل البنية الكوليستروالية.

وغياب الترتيب المكاني يعنى أنه يجب أن يكون سائلاً ولكن الترتيب التوجيهى يقتضى أن تكون بعض خواصه الفيزيائية، مثل قرينة الانكسار، متغيرة بحسب الاتجاه الذى تتم وفقه القياسات بالنسبة للموجّه، ولذلك يبدو الطور بأهداب ملونة لدى النظر إليه من خلال المقطب المتصالب. ومع الاستمرار فى التسخين يصل الطور إلى درجة حرارة يتلاشى عندها الترتيب التوجيهى وينتج سائل عادى. تقابل درجة الحرارة هذه الانتقال من السائل العكر إلى السائل الصافى، و كثيراً ما يطلق عليها اسم درجة حرارة الصفاء، لدى تبريد السائل الناتج يحصل العكس تماماً. ويمكن إخضاع السائل العكر لفعل موجّه، إما لحقل مغناطيسى، وإما بضغطه بين رقائى زجاجية نظيفة تماماً فإنه يغدو صافياً تماماً وشفافاً. تكون جزيئات البلورات السائلة عادة جزيئات عضوية كبيرة نوعاً ما، مثل جزيئة مركب بارا أزو كسي

أنيزول p.azoxyanisol



الذى يتميز بدرجة حرارة توازن بين صلب - سائل عكر عند 116°C وبدرجة حرارة توازن سائل عكر - سائل نقي متماثل الخواص عند 134°C . تصنف البلورات السائلة فى ثلاثة أنواع رئيسية: الهدبية smectic، والخيطة nematic، والكوليستيرية cholesteric. البلورات السائلة الهدبية: وهى تتألف من طبقات مسطحة من جزيئات لها شكل السيجار ومحاورها الطولية متوازية. وسمك الطبقة يساوى طول جزيء واحد أو جزيئين (أى من رتبة عشرات الأنجستروم). والجزيئات فى الطبقة الواحدة قد تكون مرتبة أو عشوائية بحسب طبيعة المادة. وتنزلق الطبقات بعضها فوق بعض بحرية. ولكن الجزيئات فى الطبقة الواحدة تبقى موجهة ولا تتحرك فيما بين الطبقات ولكن تتحرك داخلها. وقد اشتق اسمها من الأصل اليونانى smectos وتعنى صابون.



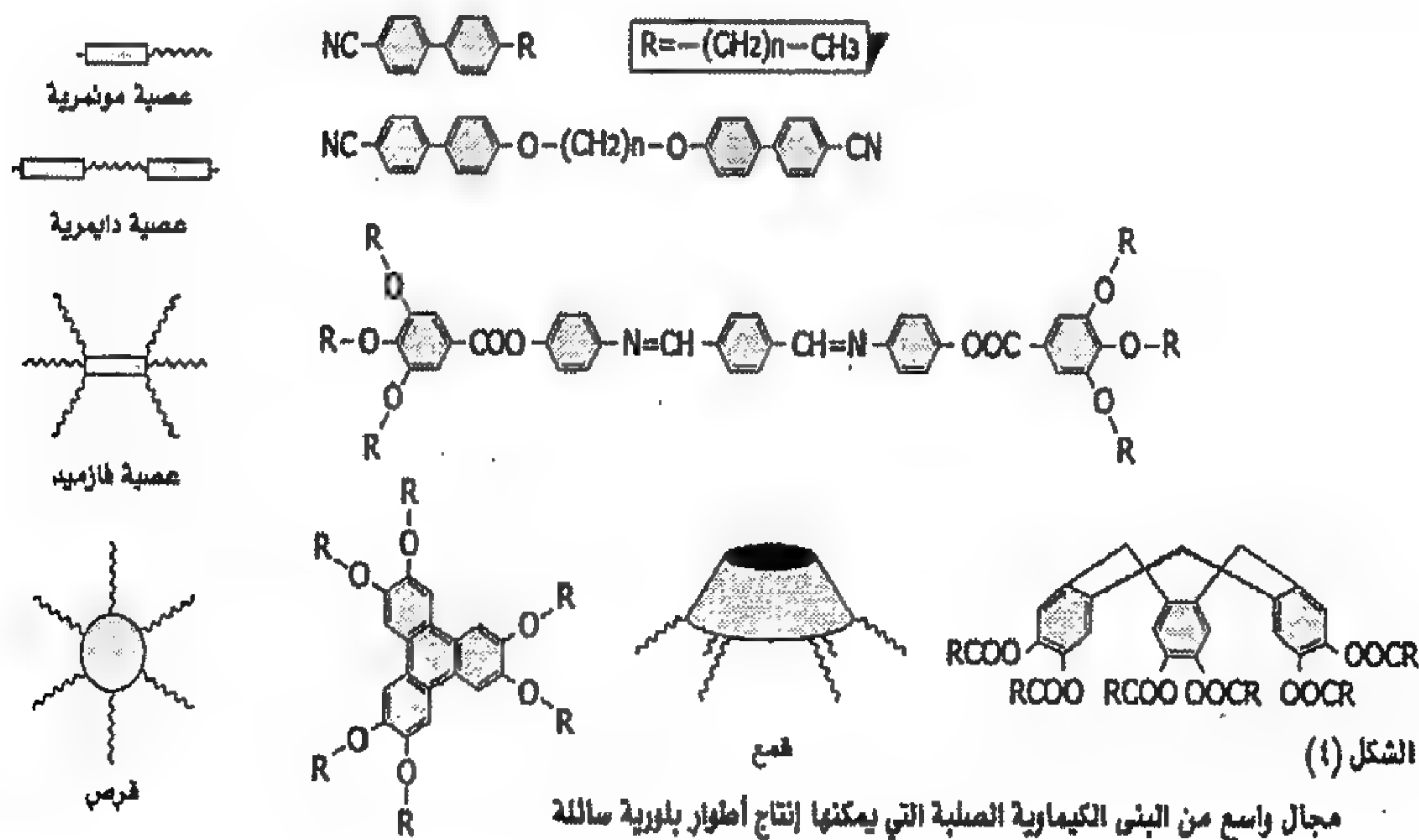
شكل رقم (155) مخطط يوضح أنماط البلورات السائلة

أ- بلورة صلبة منتظمة يمكن أن تصير فى الطور الهدبى (ب) ثم تصير فى الطور الخيطة (ج) أما الطور السائل (د) فهو غير منتظم كلياً تكون الجزيئات عمودية على مستوى الطبقات، وهذه هى أكثر الحالات شيوعاً فى الطور الهدبى من النوع A. أما فى الطور الهدبى من النوع C فإن الجزيئات تكون مائلة على الطبقات. وتنتقل بعض المواد بين الطورين A و C. ويتم الانتقال من طور إلى آخر عند درجة حرارة انتقالية محددة جداً. وتعطى البلورات السائلة الهدبية ألواناً جميلة بتسليط الضوء المستقطب عليها. والظواهر الضوئية الناجمة عن المقطبات المتصالبة تتفق وتلك الناجمة عن البلورة الصلبة أحادية المحور.

البلورات السائلة الخيطية: يكون الأنظام في هذا النوع من الأطوار الوسط أقل منه في حالة الطور الهدبي ويكون الطور الخيطي أكثر سيولة. تبقى محاور الجزيئات الطولية متوازية ولكنها غير منفصلة في طبقات، والتهيج الحراري يجعل الجزيئات تهتز حول اتجاه وسطى. وهي تسلك سلوك عيدان تنظيف الأسنان في علبتها، فهي تستمر في توجيهها ولكنها تكون حرة الحركة في أى اتجاه. والمواد الخيطية تصطف عندما تخضع إلى فعل حقل كهربائي أو مغناطيسي، وينتج من ذلك خواص مميزة كأن تتحول كهربائياً من سائل صاف إلى عكر. وهذه الصفة غير العادية تفيد في تطبيقات تقنية خاصة مثل أجهزة عرض الصور image display system.

البلورات السائلة الكولستيرية: تظهر هذه الحالة عند رفع درجة الحرارة، إما بدءاً من الطور البلوري وإما من الطور الهدبي، ولكن ليس من الطور الخيطي. يمكن مقارنة اللزوجة الضعيفة، وانتشار الضوء في هذا الطور مع ما يماثلها في الطور الخيطي. وتتألف هذه البلورات من طبقات رقيقة يساوي سمك الطبقة فيها طول جزيء واحد. وتترتب الجزيئات لتكون محاورها الطولية في مستوى الطبقة وتكون هذه المحاور متوازية بعضها مع بعض في الطبقة الواحدة، أى لها بنية خيطية ذات بعدين في الطبقة الواحدة مع بعض الاختلافات الطفيفة في الاتجاهات من طبقة إلى أخرى. وينزاح فيها توجه المحور بانتظام لدى الانتقال من طبقة إلى الطبقة التي تليها. وتكون المسافة المقيسة عمودياً على الطبقات، التي ينزاح عبرها اتجاه الصفوف بـ 360 درجة من مرتبة أطوال أمواج الضوء المرئي. وهذا يعني أن طول موجة الضوء الذي يعكسه هذا الطور الكولستيري يعتمد على عدد الخيوط في طور معين، بالطريقة نفسها التي يتحكم فيها عدد الخطوط في طول معين لشبكة الأنعراج في أطوال الموجة المنعكسة. ويطلق على هذا النوع من البلورات السائلة إسم الأطوار اللولبية الخيطية. ويكون للبلورات السائلة الكولستيرية ألوان قوس قزح الزاهية نتيجة للانعكاس الضوئي القوي. وتتعلق شدة الفتل واللون المنعكس، على وجه بالغ الحساسية، بدرجة الحرارة، ولهذا أصبحت البلورات السائلة تستخدم لقياس درجة حرارة السطوح والبشرة skin. وتأتى تسمية الكولستيرية من حقيقة أن كثيراً من مشتقات الكولستيرول (وليس الكولستيرول نفسه) هي من هذا النوع من البلورات السائلة. تبين فيما بعد أن الجزيئات ذات الأشكال غير العصوية تعطي أيضاً أطواراً

بلورية سائلة. وقد تمكن فورلاندر من إصطناع جزيئات بلورية سائلة بشكل حرف T وأخرى بشكل حرف U. كما اكتشف الفيزيائي الهندي شاندراسيخار عام 1978 البلورات القرصية، وكما يدل عليه اسمها، فهي جزيئات بشكل أقراص، تبدو وهي في حالتها البلورية السائلة، مكدسة الواحدة فوق الأخرى على شكل رزمة من الصحون، ثم تُرتَّب هذه الأكداَس نفسها بعضها بجانب بعض في شبكة سدسة ثنائية البعد. ولما كان الطور شبيهاً بالسائل، فإن أكداَس الجزيئات تستمر في انزلاقها. واكتشف الباحثون جزيئات بلورات سائلة ذات أشكال تشبه الفسميديات من الحشرات المستقيمت الأجنحة phasmide، وأخرى تشبه ذنب السنونو تدعى نصف الفسميد hemi phasmide، وسيكون لهذه البنى الجديدة بدون شك مواصفات غير عادية. وفي عام 1968 اكتشف جورج هيلماير في مدينة برنستون الأمريكية أنه إذا ما تعرضت البلورات السائلة إلى شحنة كهربائية فإنها تكسر الضوء بشكل مغاير لذلك الذي تكسره فيها البلورات نفسها إذا لم تكن واقعة داخل حقل كهربائي، وكانت هذه ملاحظة شكلت نقطة إنطلاق عظيمة بالنسبة لفريق أبحاث شركة ميرك. وكان هذا الفريق قد درس سلوك الجزيئات في سلسلة كاملة من البلورات السائلة، وسرعان ما استطاع التحقق من ماهية المركبات التي تظهر خواص كسر الضوء التي اكتشفها هيلماير أكثر من غيرها. واستطاع الفريق كذلك بتوجيهه شحنة كهربائية إلى مناطق معينة إيجاد مناطق ضوء وعتمة متناقضة فيما بينها. وشكلت هذه الخطوة بداية ثورة البلورات السائلة.



شكل (156)

فعل الحقول الخارجية: تتعلق الخواص الفيزيائية في البلورات السائلة باتجاه المحور الموجّه، إذ إنها تختلف في الاتجاه الموازي له عنها في الاتجاه العمودي عليه. وإن ما يجعل البلورات السائلة مثيرة للاهتمام هو استجابتها لتأثير الضوء والحقل المطبق. تختلف قرينة الانكسار في بعض المواد، وبحسب ترتيب ذراتها وجزيئاتها، وتأخذ سرعة الضوء عندئذ إحدى قيمتين محتملتين، وذلك بحسب استقطاب الضوء بالنسبة للبلورة. وإن عدم التساوي بين قرينتي الانكسار (الأنكسار المضاعف) له تأثير مدور للضوء المستقطب في المستوى ومن ثم يسمح بمرور الضوء عبر المقطب المتصالب الأمر الذي ينتج منه أشكال بألوان بديعة. بين الفيزيائي الفرنسي شارل موجن منذ عام 1911 الفعل الموجّه لحقل مغناطيسي، بوضع مادة خيطية تحت تأثير مغناطيسي كهربائي. إذ أصبح السائل العكر صافياً تقريباً تحت تأثير حقل مغناطيسي من رتبة 10000 جاوس ويسلك ضوئياً سلوك بلورة أحادية المحور يتجه فيها المحور الضوئي باتجاه الحقل. أما فعل الحقل الكهربائي فهو أكثر تعقيداً، إذ إنه يرتبط بتباين خواص ثابت العزل الكهربائي الساكن، وبالتالي بقرينة الانكسار، وباتجاه استطالة الجزيء. ويكون ثابت العزل هذا أصغر بكثير من ثابت العزل المقيس فيما لو كان الاتجاه عمودياً على هذه الاستطالة. ويتميز هذا النوع من البوليمرات التي تتكون سلسلتها من ارتباطات حلقات عطرية مثل حلقات البنزين (كما في البولي أستر والبولي أميد) أو حلقات غير متجانسة مثل حلقات الإيميدات بأن لها درجة عالية جداً من التبلور. وهذا التبلور هو السبب وراء مقاومتها العالية للتسخين. وفي نفس الوقت فإن درجة التبلور العالية لهذه البوليمرات جعلها تتميز بخواص البلورات السائلة لأنها تحتفظ بالشكل البلوري حتى بعد انصهارها إلى الحالة السائلة (ولدى معين من درجات الحرارة بعد درجة الانصهار)، ومثل هذه البوليمرات وغيرها والتي أستنبتت بصفات البلورات السائلة أصبح لها الكثير من التطبيقات العملية نظراً لأن لها خواص مضيئة وكهربائية متميزة.

تطبيقات البلورات السائلة: تستخدم البلورات السائلة في تطبيقات متعددة ومتنوعة تعتمد على خواصها الميكانيكية والحرارية والكهربائية والضوئية:

- فالصابونيات (أو خافضات التوتر السطحي) تستخدم في مجال استخراج النفط: فعند النضوب الجزئي لبئر نفط، فإن القسم الأعظم المتبقى في الصخور المسامية يمكن دفعه بضخ كميات كبيرة إلى البئر من مزيج خافض للتوتر السطحي بالماء.

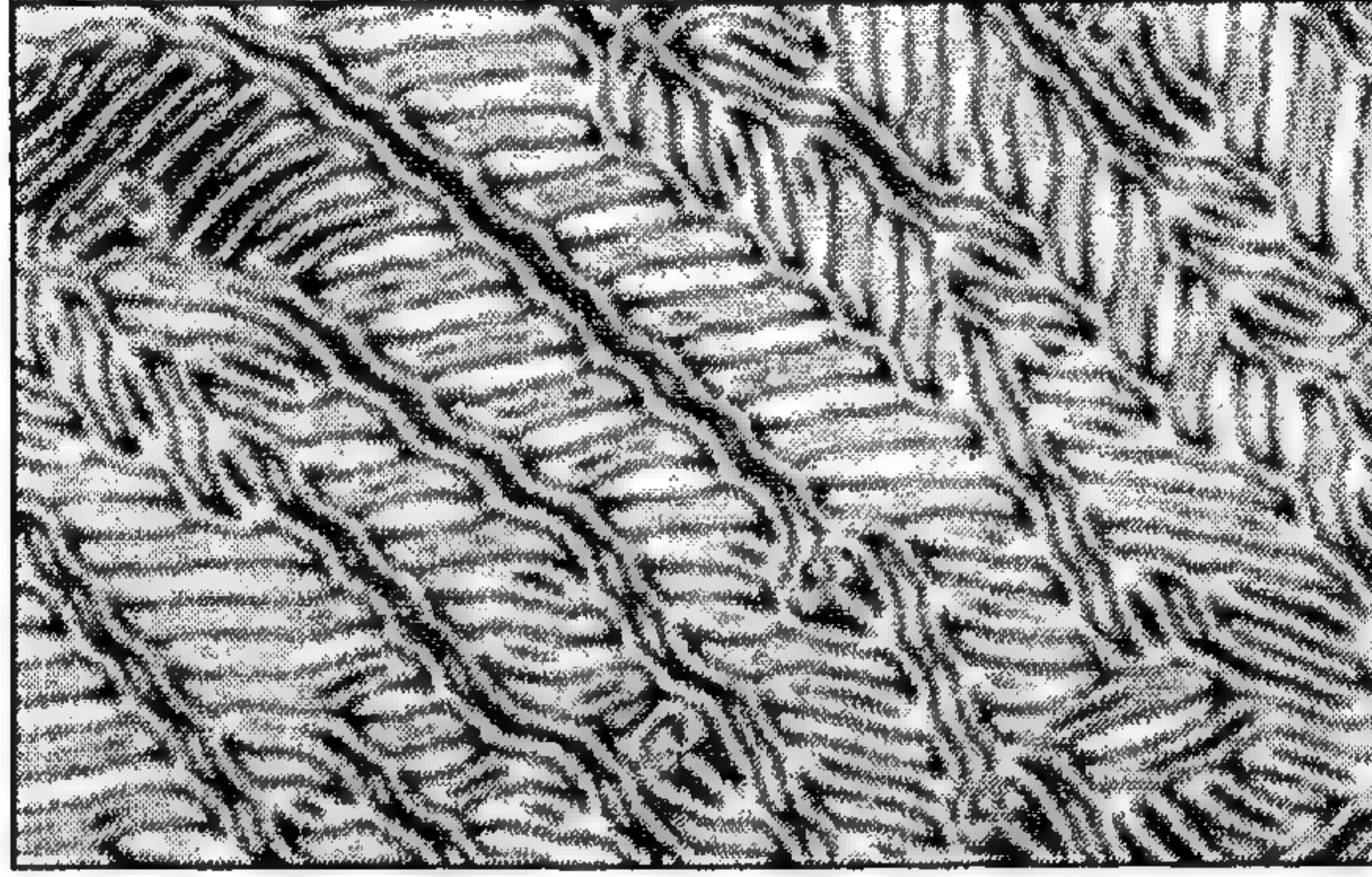
- في المجال الطبي: تستخدم مواد بلورية سائلة لتغليف العقاقير التي يمكن أن تتلفها الأنزيمات في أثناء مرورها في الجهاز الهضمي عندما تؤخذ عن طريق الفم، وعند وصول العقار المغلف إلى المكان اللازم عبر الجسم، تنحل المادة البلورية السائلة فيه محررة العقار.

- أما أكثر التطبيقات أهمية فهي تركز إلى اللاتناحي الضوئي الشديد في البلورات السائلة (يرأوح الفرق $D n$ بين قرينتي الانكسار وفق اتجاهين مختلفين، بين 0.05 و 0.25). ويقوم الترتب في هذه البلورات على أساس من التوازن القلق للقوى بين الجزيئات، فيمكن لتأثير خارجي مهما كان ضعيفاً كحقل كهربائي ضعيف مثلاً، أن يؤدي إلى تغيرات بالغة في خواصها العينية. ينتج من ذلك أن إعادة توجيه الجزيئات أو تغيير اتجاهها (لتصبح بجهة الحقل الكهربائي مثلاً) يولد تغيراً كبيراً في الانكسار المضاعف والامتصاص والأنعكاس والتبعثر الضوئي. من هذه التطبيقات شاشات أجهزة تلفزيونية خاصة وشاشات الحواسيب وشاشات الآلات الحاسبة الجيبية (Liquid Crystal Display (L.C.D) التي تتميز برقتها وصغر حجمها. وهذا عائد إلى الاستعاضة عن أنبوب الأشعة المهبطية بطبقة رقيقة من بلورة سائلة موضوعة بين طبقتين ركيزتين لهما مسريان إلكترونيان مهمتهما صف جزيئات البلورة السائلة. والمعروف أن الحجم الكبير للتلفزيون التقليدي مرتبط بوجود هذا الأنبوب المهبطي الذي يتألف من مدفع إلكتروني وجملة عدسات إلكترونية، وجملة حارفة أفقياً وشاقولياً. ولا تتوقف أهمية هذا النوع من التطبيقات على مسألة الحجم فقط، بل هناك ما هو أهم من ذلك بكثير وهو عدم الحاجة إلى استطاعات عالية. يحتاج جهاز نموذجي يستخدم البلورات السائلة إلى ميكرو واط واحد بالسـم2 من مساحة العرض الفعالة وهي لا تزيد على 0.002 % من الاستطاعة المطلوبة في الجهاز الذي يستخدم الترتيبات التقليدية. وسبب ذلك أن الجهاز الأول يعدل الضوء المحيط بدلاً من أن يصدر ضوءه الخاص. هناك تطبيقات أخرى كثيرة، فالكفلر Kevlar مثلاً (وهو بلورة سائلة بوليميرية في طورها الصلب) ينافس الفولاذ في استخدامات شتى منها تدريع العربات وصناعة الكابلات وغيرها. وإن فهم خواص البلورات السائلة سيسهم في الدراسات البيولوجية لأن بعض أطوارها (مثل الطور الكولستيريولي) يدخل في تركيب بعض مكونات المادة الحية (مثل الحامض النووي DNA في الطحالب).

فكرة عمل شاشات البلورات السائلة LCD: إذاً هل يمكن أن نعتبر أن البلورات السائلة تتصرف مثل المواد الصلبة أو المواد السائلة؟ في الحقيقة أن البلورات السائلة أقرب إلى المواد السائلة منها إلى المواد الصلبة. باعتبار أن ارتفاع بسيط في الحرارة يحولها إلى سائل. ولهذا فإن البلورات السائلة حساسة للتغيرات في درجات الحرارة. وتعتبر شاشات العرض الوسيطة التي تمكن الإنسان من الاستفادة من التكنولوجيا. و نقصد بشاشات العرض هنا الشاشات بمختلف أنواعها فهناك الشاشات التي تعتمد على أى شعاع الكترونى أو الشاشات التي تعتمد على شاشات البلازما. وكل نوع من هذه الأنواع له فكرة عمل فيزيائية مختلفة. ولهذا فإن شاشات العرض تحيط بنا من كل جانب وتدخل في تركيب العديد من الأجهزة الإلكترونية وتكون بأحجام صغيرة مثل شاشات الساعات أو شاشات السى دى أو التلفون المحمول، وقد تكون بأحجام كبيرة مثل شاشات أجهزة الكمبيوتر المحمول أو شاشات التلفزيون التي يصل حجمها إلى 60 بوصة. تتنوع أحجام شاشات البلورات السائلة وتميزها بصغر سمكها ساهم على انتشارها بشكل كبير وجعلها تدخل في العديد من التطبيقات التكنولوجية.

أنواع البلورات السائلة:

كما يوجد العديد من المواد السائلة أو العديد من المواد الصلبة، فإن هناك العديد من أنواع البلورات السائلة، تتواجد البلورات السائلة في عدة أطوار مختلفة تعتمد على درجة الحرارة وطبيعة المواد التي تصنع منها، والنوع المخصص لصناعة الشاشات هو من الطور الدوار أو المتحرك nematic phase، ويمتاز هذا الطور في أن البلورات السائلة تتأثر بالتيار الكهربى. وهناك نوع محدد من البلورات السائلة ذات الطور الدوار يستخدم في شاشات العرض هو الطور الدوار الملتوى twisted nematics ويرمز له بالرمز TN. وعندما تتعرض البلورات ذات الطور الدوار الملتوى إلى تيار كهربى فإنها تصبح غير ملتوية. وتعتمد درجة الالتواء على شدة التيار الكهربى. تستخدم تكنولوجيا شاشات البلورات السائلة هذه الخاصية (خاصية الالتواء) في التحكم في مرور الضوء خلالها.

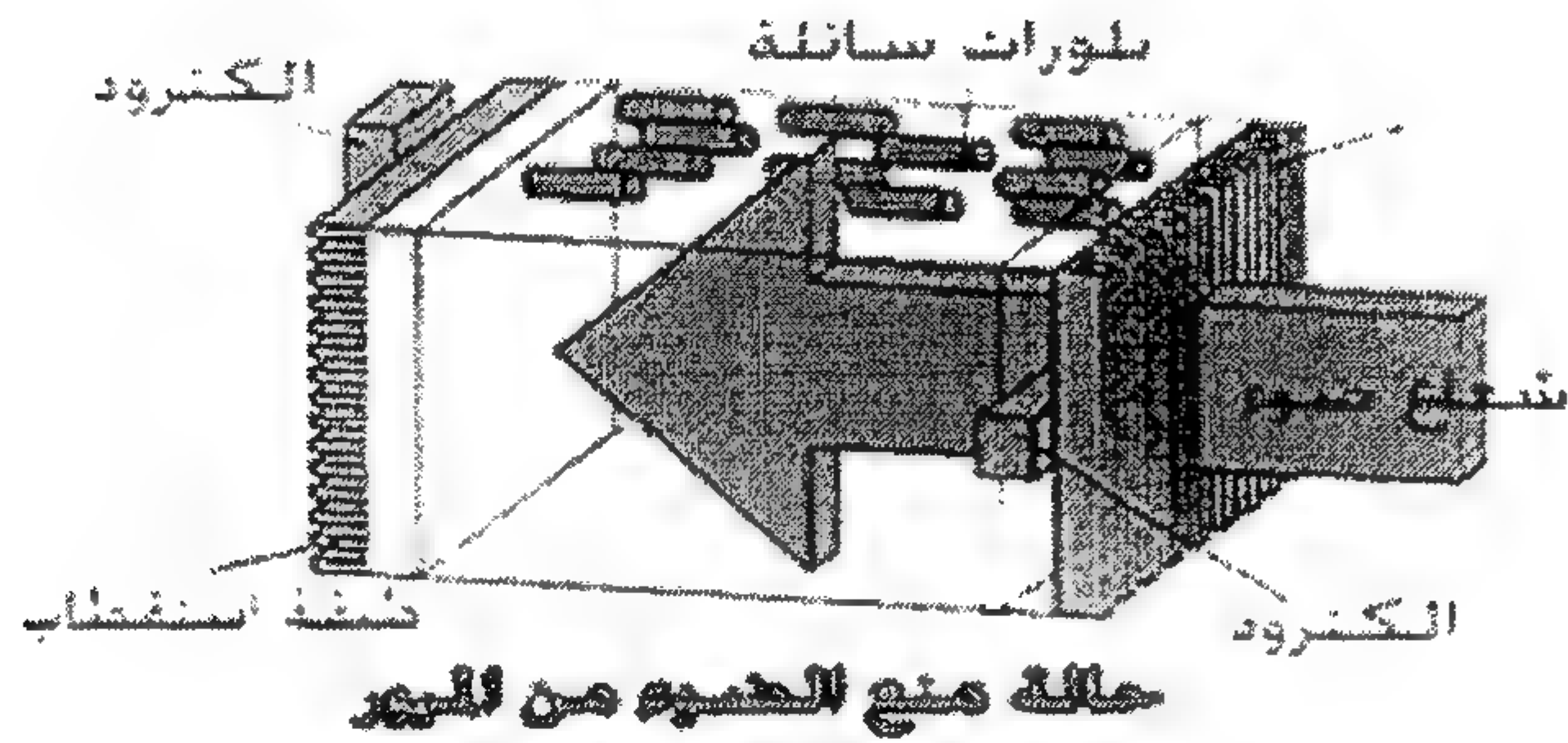
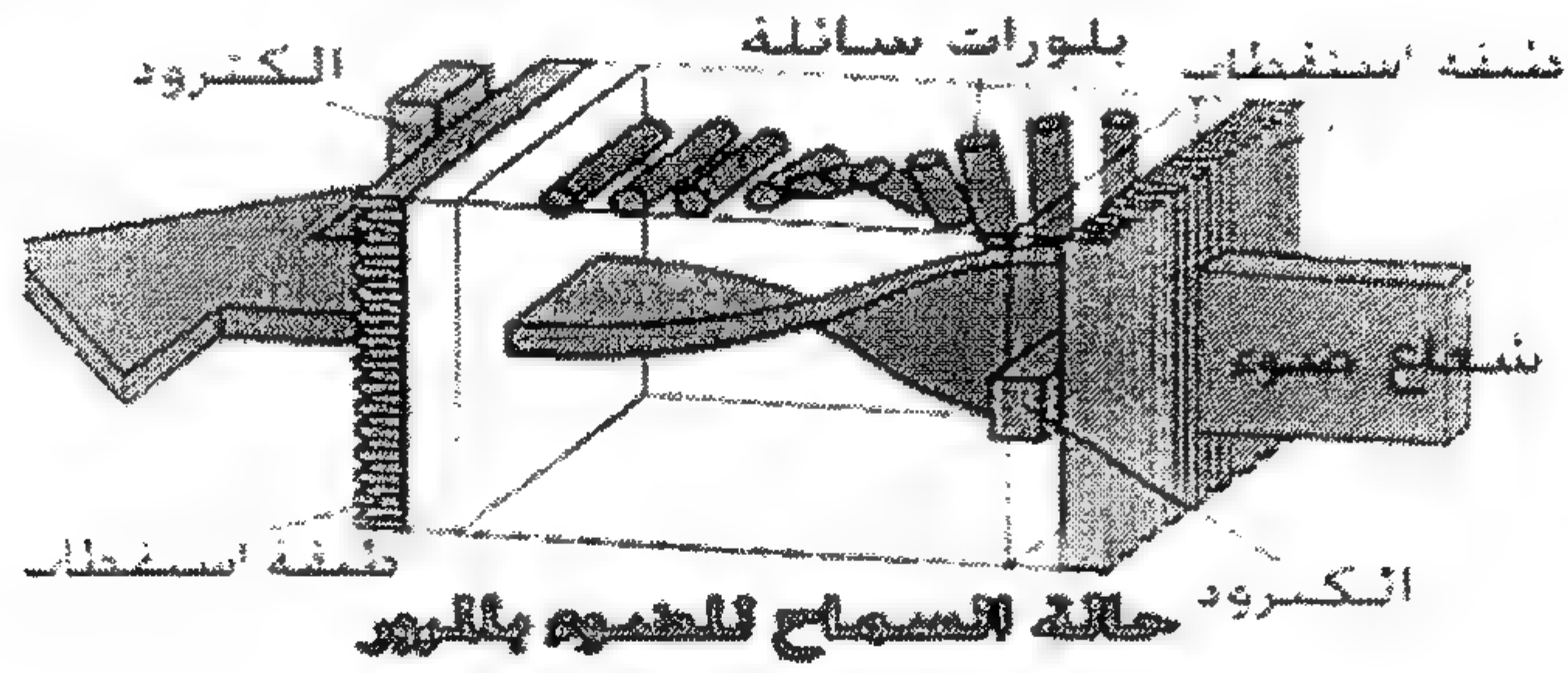


شكل رقم (157) صورة توضح البلورات السائلة عند تكبيرها بواسطة ميكروسكوب

تصنيع شاشة من البلورات السائلة؛

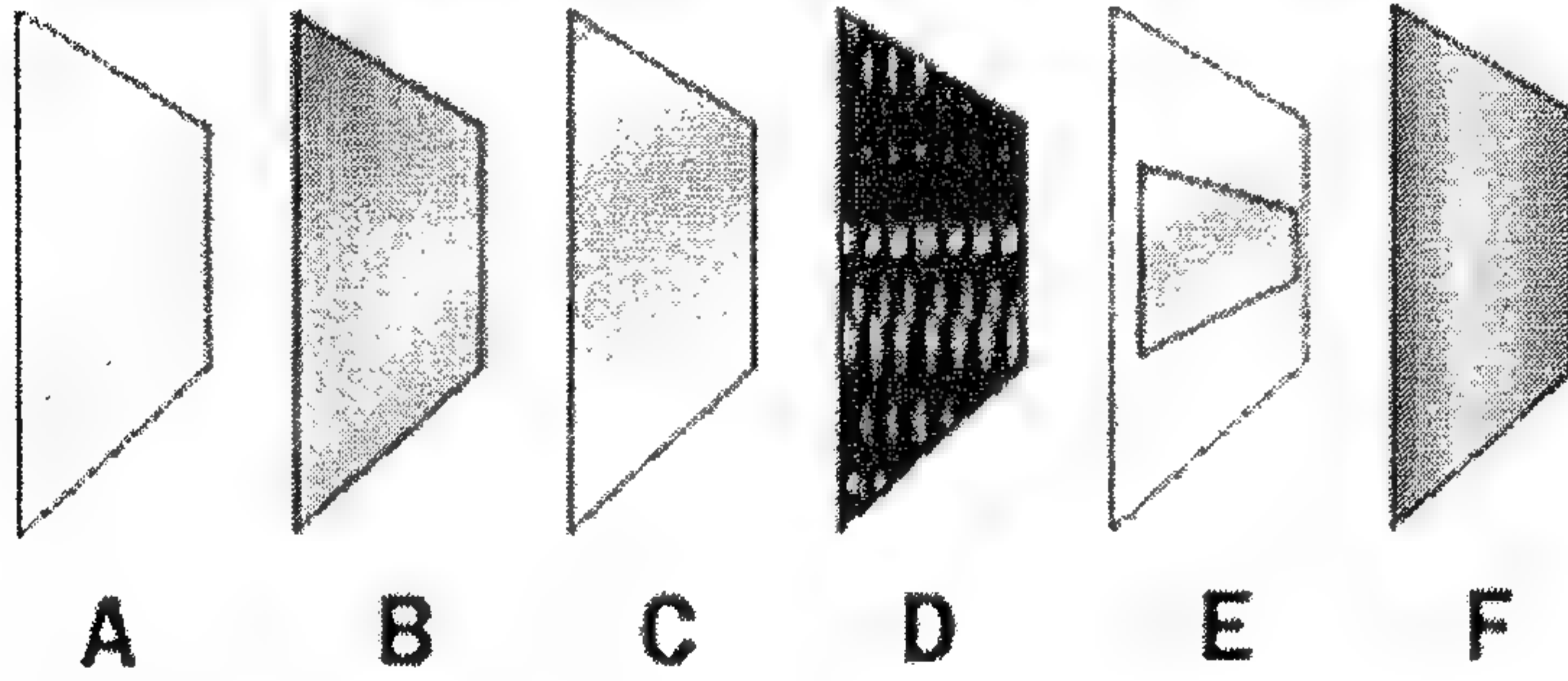
يختلف الأمر عند الانتقال من تصنيع شريحة لمادة من البلورات السائلة عنه في حالة تصنيع شاشة عرض من البلورات السائلة. وهناك أربعة حقائق يجب أن تتوفر لانتاج شاشات عرض من البلورات السائلة.

- الحقيقة الأولى ظاهرة استقطاب الضوء.
 - الحقيقة الثانية ان البلورات السائلة تسمح بمرور الضوء وتغير من استقطابه.
 - الحقيقة الثالثة طبيعة تركيب البلورات السائلة تتغير بتغير التيار الكهربى.
 - الحقيقة الرابعة وجود مواد شفافة موصلة للكهرباء.
- و لتصنيع شاشة عرض من البلورات السائلة نستخدم لوحين من الزجاج المستقطب للضوء وهو عبارة عن مواد من البوليمر تحتوى على شرائح ميكروسكوبية (لا ترى بالعين المجردة) تغطى أحد سطحى لوح الزجاج الذى لا يحتوى على شريحة الاستقطاب. يتم ضبط الشرائح الميكروسكوبية لتكون فى نفس اتجاه استقطاب الشريحة المثبتة على السطح المقابل. تتم بعد ذلك إضافة طبقة رقيقة من البلورات السائلة ذات الطور الدوار. تعمل طبقة الشرائح الميكروسكوبية على توجيه البلورات السائلة لتصطف فى اتجاه تلك الشرائح. يتم وضع الطبقة الأخرى من الزجاج ولكن مع التأكد أن شريحة الاستقطاب عمودية على اتجاه استقطاب الشريحة الأولى. تترتب الطبقات المتعاقبة من البلورات السائلة ذات الطور الدوار الملتوى بعضها فوق بعض من بدوران تدريجي يصل إلى 90 درجة بالنسبة لترتيب الطلقة الأولى.



شكل رقم (158)

عندما يسقط الضوء على الشريحة الزجاجية الأولى فإنها تعمل على استقطاب الضوء، ومن ثم تعمل جزيئات البلورات السائلة في كل طبقة على توجيه الضوء إلى الطبقة التي تليها مع تغير مستوى استقطاب الضوء. وعندما يصل الضوء للطبقة الأخيرة من طبقات البلورات السائلة فإنه يكون مستقطب في نفس اتجاه جزيئات تلك الطبقة وبالتالي ينفذ الضوء منها. عند تطبيق مجال كهربى على جزيئات البلورات السائلة فإنها لا تلتوى وبالتالي فإن الضوء لا يمكن أن ينفذ من الجهة الأخرى. إن الفكرة الفيزيائية لعمل شاشات العرض التي تعتمد على البلورات السائلة تتلخص في تمرير الضوء وحجبه عن طريق التحكم في ترتيب البلورات السائلة من خلال مجال كهربى. وكما أشرت في السطور السابقة فإننا نبدأ بتوفير شريحتين متقابلتين من الزجاج بينهما طبقة من البلورات السائلة، ويضاف إليهما طبقتين من مادة شفافة موصلة للكهرباء electrodes. ويكون ترتيب الطبقات كما هو موضح كالتالى:



شكل رقم (159)

الطبقة A عبارة عن القاعدة أو الطبقة الخلفية وهي مرآة عاكسة لضوء.
 الطبقة B عبارة عن طبقة من الزجاج عليه طبقة رقيقة تعمل على استقطاب الضوء.
 الطبقة C عبارة عن طبقة شفافة موصلة من مادة indium-tin oxide لتوصيل التيار الكهربى.

الطبقة D عبارة عن طبقة البلورات السائلة وتكون فوق الطبقة الموصلة تماماً.
 الطبقة E طبقة من الزجاج وعليه أيضاً طبقة رقيقة من مادة مستقطبة للضوء ولكن فى اتجاه عمودى على محور استقطاب الطبقة الأولى.

يوصل الألكترود بمصدر تيار كهربى مثل بطارية وعندما لا يمر تيار فإن الضوء يعبر من الطبقة الأولى لشاشة البلورات السائلة سيصل إلى المرآة وينعكس عنها. ولكن عندما يمر التيار الكهربى من خلال الالكترود فإن البلورات السائلة الموجودة بين الألكترود والجهة المقابلة لها والتي تشكل مستطيل ستمنع الضوء من الوصول الى المرآة مما يظهر منطقة معتمة على شاشة العرض. لاحظ أن شاشة البلورات السائلة LCD تتطلب مصدر ضوء خارجى. حيث أن مادة البلورات السائلة لا تصدر الضوء بنفسها. الشاشات الصغير فى الأغلب تكون عاكسة، بمعنى أنها تعرض الصورة من خلال انعكاس ضوء من مصدر خارجى. فمثلاً لو نظرنا إلى شاشة بلورات سائلة فى ساعة اليد الرقمية فإن الأرقام تظهر عندما يمر تيار كهربى من خلال الإلكترود إلى مجموعة معينة من البلورات السائلة فتلتف لتعمل على حجب الضوء فتظهر منطقة معتمة تعطينا صورة الرقم. أما فى شاشات الكمبيوتر المحمول أو الشاشات الحديثة من نوع الـ LCD فإنها تستخدم مصابيح فلوريسنت فوقها أو على الجوانب أو فى

خلف الشاشة نفسها . وتعمل لوحة تشتيت للضوء مثبتة خلف شاشة البلورات السائلة لضمان توزيع منتظم لشدة الضوء على مساحة شاشة العرض . وحيث أن الطبقات التي تأتي فوق المصدر الضوئي عبارة عن شاشة البلورات السائلة بما تحتويه من طبقات مختلفة مثل طبقة الالكترود وطبقة البلورات السائلة نفسها وغيرها ، يعمل على امتصاص كمية كبيرة من ضوء المصدر الضوئي قد تصل إلى 50 % . إن إلكترود مفرد يتحكم في استجابة البلورات السائلة من خلال تمرير شحنة كهربائية . وإذا تخيلنا أن هناك من يتحكم في إرسال الشحنات الكهربائية التي تمر عبر الالكترود فإنه يمكن تكوين صورة من خلال قيام البلورات السائلة بحجب الضوء ومنعه من الوصول إلى الشاشة الخارجية ، وبالتالي نعرف الآن لماذا تكون معالم الصورة على شاشة البلورات السائلة سوداء .

أنظمة شاشات البلورات السائلة: النظام البسيط يسمى common-plane-based LCD أى شاشة عرض البلورات السائلة ذات القاعدة المشتركة ، وهى تستخدم فى الحالات التى تتطلب عرض مكرر للمعلومات مثل شاشات الساعات أو شاشات المثبتة على لوحة تحكم فرن الميكروويف . النظام الأكثر تعقيداً وهو المستخدم فى شاشات الكمبيوتر وهناك نظامين هما passive matrix والثانى active matrix .

نظام الـ passive matrix: يستخدم هذا النظام شبكة بسيطة تمثل عناصر الصورة على الشاشة والتى تعرف بالبكسيل pixel لتزويد عنصر صورة محدد بالشحنة الكهربائية . تتكون الشبكة من طبقتين من الزجاج تسمى القاعدة substrate . أحد هاتين القاعدتين يحتوى على مجموعة من أعمدة والقاعدة الزجاجية الثانية تحتوى على مجموعة من الصفوف وكلاً من الأعمدة والصفوف عبارة عن مواد موصلة للكهرباء وفى الأغلب هى indium-tin oxide . يتم توصيل الأعمدة والصفوف بدائرة متكاملة integrated circuits تتحكم فى توقيت إرسال الشحنة الكهربائية إلى عنوان محدد برقم العمود ورقم الصف الذى يجب أن تصل له الشحنة الكهربائية . تكون طبقة البلورات السائلة بين هاتين القاعدتين الزجاجيتين وتثبت طبقة الاستقطاب خرج القاعدتين . ولتشغيل احد عناصر الصورة pixel يتم إرسال شحنة كهربائية عبر الدائرة المتكاملة إلى العمود والصف المحددين لعنصر الصورة فيعملان على التأثير على البلورات السائلة بينهما فتعمل تلك البلورات السائلة على منع الضوء من المصدر الخلفى للشاشة عند تلك الـ pixel .

نظام الـ Active Matrix: تم تطور النظام السابق لتلافي عدة عيوب منها بطء الاستجابة للحركة السريعة خصوصاً إذا قمت بتحريك مؤشر الماوس على الشاشة بسرعة كبيرة فكانت الصورة تظهر حركة المؤشر مع ظهور خيالات لها، ولكن في النظام الجديد الذي يعرف بنظام الـ active matrix فلا يوجد مثل هذا العيب حيث يعتمد نظام العرض هذا على شريحة رقيقة من الترانزستورات thin film transistors وتختصر بـ TFT، ويظهر هذا الرمز عند وصف مواصفات الشاشة. وببساطة فإن مجموعة كبيرة من الترانزستورات والمكثفات المتناهية في الدقة مرتبة على شكل شبكة على قاعدة زجاجية substrate. يتم توجيه الشحنة الكهربائية أيضاً من خلال دوائر متكاملة تربط شبكة الترانزستورات والمكثفات التي تمثل عناصر الصور وتكون وظيفة المكثفات هو الاحتفاظ بالشحنة لحين دورة المسح refresh c- cle. كما أنه إذا تم التحكم بدقة بكمية الشحنة التي يجب أن تصل إلى المكثف فيكون التأثير على دورات البلورات السائلة بزوايا محددة مما تعمل على حجب الضوء بنسب متفاوتة وتعتمد على كمية الشحنة المرسلة لمكثف البكسيل المحدد. مما تستطيع هذه الشاشات من عرض 256 درجة رمادية متفاوتة بين الأبيض والأسود في حين أن النظام السابق لا يظهر مكونات الصورة إلا بلونين هما اللون الأبيض واللون الأسود.

كيف تظهر البلورات السائلة الألوان: نحصل على الألوان في شاشات البلورات السائلة من خلال استخدام ثلاثة طبقات مرشحة filters للألوان الأساسية وهي الأحمر والأخضر والأزرق. وبتحكم دقيق لكمية الشحنة يمكن الحصول على 256 درجة مختلفة لكل لون، ودمج كافة الدرجات لكل الألوان يمكن أن نحصل على 16.8 مليون لون مختلف وهي عبارة عن حاصل ضرب 256 درجة للون الأحمر في 256 درجة للون الأخضر في 256 درجة للون الأزرق. كل هذه الألوان تتطلب عدد هائل من الترانزستورات، وعلى سبيل المثال فإن شاشة جهاز كمبيوتر محمول تدعم دقة عرض resolution تصل إلى 1024x768. يعنى أنها تحتوى على عدد من الترانزستورات يساوي حاصل ضرب 1024 عمود في 768 صف في 3 لكل لون ليساوي 2، 359، 296 ترانزستور على مساحة الشاشة. أى خلل يحدث لواحد من هذه الترانزستورات يظهر مباشرة على الشاشة في شكل نقطة معتمة ولهذا تخضع الشاشات من هذا النظام لفحص دقيق قبل استخدامها وتسويقها.

مستقبل شاشات البلورات السائلة: تعتبر صناعة شاشات الساعات الرقمية والألات الحاسبة ولوحات الإعلانات المضيئة ولوحات عدادات السيارات ، وألعاب الجيب الكمبيوترية ولوحات الاعلام عن المواعيد في المطارات ومحطات السكك الحديدية وغيرها من أحدث مجالات التطبيق للبوليمرات السائلة. ولا زالت الأبحاث مستمرة لتطوير هذه التكنولوجيا التي من المتوقع خلال السنوات القليلة القادمة أن تستبدل شاشات الكاثود التقليدية لخفة وزنها وقلة سمكها وقلة استهلاكها للطاقة ووضوح صورتها ، وتم عمل الأبحاث العلمية على تطوير البلورات السائلة نفسها لتشمل البلورات الدوارة الفائقة (STN) super twisted nematics وكذلك البلورات الدوارة المزدوجة المسح (DSTN) dual scan twisted nematics وغيرها الكثير . وكذلك يجرى البحث العلمى على انتاج شاشات البلورات السائلة بمساحات عرض كبيرة . وكان آخر الاختراعات فى الثمانينات فى مجال العارضات بالبلورات السائلة عبارة عن جهاز تلفزيون ملون غاية فى ضالة الحجم أنتجته شركة سايكو اليابانية بالاعتماد على نظام لعرض الألوان حصلت عليه من شركة ميرك . كما تم أخيراً إطلاق برنامج واسع للأبحاث يهدف إلى العثور على المواد الكيميائية اللازمة للعرض الملون بواسطة البلورات السائلة ، بإعتبار أنه قد تم فعلاً العثور على طريقة للحصول على عدد من الألوان ، منها الأصفر والأحمر والأزرق والأخضر والبرتقالى ، فإنه يمكن القول بأن إنتاج الألوان الأخرى الهامشية أصبح ممكناً. وكانت إحدى العقبات الرئيسية الأخرى هى مشكلة تنظيم الآلاف من نقاط الصورة مرتبة فى صفوف أفقية وعمودية على شاشة كبيرة مسطحة. وكان التنظيم الأفرادى لهذه النقاط يعنى إضافة كمية هائلة من أسلاك الربط ولكن إحدى المعالجات لتجاوز هذه المشكلة بدأت الآن بالبروز فيما يسمى بالتقنية التعاقبية multiplex technique التى تجعل من الممكن تنظيم ما يصل إلى 128 صفافاً باستخدام منفذ واحد. وبالمقارنة مع أنبوب الشعاع المهبطى فإن شاشة العرض بالبلورات السائلة تبدو مضغوطة إلى أقصى الحدود، إذ لا تتجاوز سمك الأصبع ، كما أنها لا تحتاج إلى أكثر من تيار كهربائى لا يزيد من جزء من الواط. وهذا كله يجعل شاشات العرض بالبلورات السائلة أجهزة منزلية متاحة لجميع الأفراد.

الفصل الثاني والعشرون

البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي (البيولوجي)

انبذة عن تطور التعبئة والتغليف:

مع نهاية القرن التاسع عشر كانت الثورة الصناعية قد وصلت للمستوى المتقدم ، مع توفير العبوات اللازمة لتعبئة وتغليف المواد الغذائية المختلفة ، تبعاً لذوق المستهلك واحتياج المنتج . وحتى عام 1940 كانت العبوات تعد ضمن المظاهر والكماليات إلا أنها سرعان ما تحولت الى صناعة أساسية قائمة بذاتها لصناعة العبوات المختلفة من : (الورق - المعدن - الخشب - الزجاج - البلاستيك) وذلك نتيجة لارتفاع المستوى الحضارى للشعوب ، وتزايد الاتجاه نحو تعبئة وتغليف السلع المتداولة بكافة أنواعها . وعلى الرغم من إيجابيات هذا الاتجاه لأعتبارات بيئية وتسويقية وأقتصادية فإنه فى نفس الوقت يؤدى إلى تزايد أعباء عمليات التخلص من مخلفاتها التى أصبحت تشكل مشكلة خطيرة وهى تلوث البيئة حيث تكاد مشكلة تلوث البيئة تحتل المكان الأول ضمن اهتمامات العالم ، ذلك لأن التقدم الصناعى يفرض سلبياته مؤثراً بذلك على البيئة وعلى الصحة العامة للإنسان . وكان البلاستيك أحد العوامل المهمة فى ذلك التلوث نظراً للكمية الهائلة التى يستهلكها العالم سنوياً . فأين تذهب هذه المخلفات ؟ وكيف يمكن التعامل معها ؟ نلاحظ حدوث انتعاش وتطور فى صناعة البلاستيك خلال السنوات الماضية إلى إنتاج أنواع متعددة وكميات هائلة من البوليمرات الصناعية التى تستخدم فى تصنيع الأفلام البلاستيكية والتى تجد تطبيقاتها فى مجالات كثيرة منها التعبئة والتغليف . نلاحظ أن مواد البلاستيك المشتقة من المواد الطبيعية مثل السليولوز والنشا والأحماض الهيدروكسى كربوكسيلية تتحلل وتتفكك بسهولة عندما تتعرض للأوكسجين ، الماء ، ضوء الشمس ، الكائنات الدقيقة الحية الموجودة بالتربة عن المواد البلاستيكية المصنوعة من المركبات البترولية . ويتم مهاجمة روابط الجليكوسيد فى المواد عديدة السكريات ومجموعة البولى أستر فى البولى أسترات بواسطة انزيمات الكائنات الحية الدقيقة والتى تسهل من عملية تحللها وتفككها . والحقيقة أن مثل هذه المواد القابلة للتحلل الحيوي تعيد مكوناتها إلى التربة حيث تعمل كمواد نافعة ومغذية للتربة .

إلا أن وضع هذه المواد في مكبات النفايات ينتج عنه تحلل لاهوائى بطيء يطلق غازات الميثان وهو من الغازات الضارة بالبيئة والتي تسبب تأثيرات الصوبة الزجاجية. ونلاحظ أن معظم البوليمرات الصناعية (أغلبها مشتقات بتروكيميائية) لا تتحلل بالعوامل البيئية الطبيعية عند التخلص منها مما أدى الى تراكم هذه المخلفات والتسبب فى مشكلات بيئية عديدة وخطيرة نظراً للكمية الهائلة التى يستهلكها العالم سنوياً. ونظراً لعدم قابلية البلاستيك للأنضغاط ومقاومته لعوامل التحلل الطبيعية من هواء وشمس ورطوبة ومطر وعدم قدرة الكائنات الحية الدقيقة أو الأنزيمات على تحلله فإن مخلفات البلاستيك تعد من أنواع القمامة الغير مرغوب فيها، والتي تتراكم باستمرار وتمتلئ بها أماكن التخلص من القمامة وتصبح بؤر لتجميع أنواع أخرى من المخلفات مما يوفر أماكن جذب وتوالد الحشرات ومصدر للأوبئة والأمراض. والقليل من أكياس البلاستيك يعاد استعماله أو يستخدم فى سلال المهملات، لكن البلايين تنتهى فى الطبيعة، فتنشر فى الحقول وعلى الأشجار والأسيجة فى جميع البلدان، وترسب إلى قاع المحيط، وتخفق الحيوانات البحرية. وهناك إحصاءات دولية تقدر أن نحو 500 بليون كيس بلاستيك تستعمل في أنحاء العالم كل سنة، ولا يعاد تدويرها إلا بنسبة أقل من 1%. واستخدام أكياس البلاستيك للتسوق ما زال شائعاً في جميع الدول العربية، ولا يوجد دليل على أية مبادرة للحد منه. وتكفى زيارة أى مكب نفايات فى أى بلد عربى لأكتشاف ضخامة المشكلة. والأكياس البلاستيكية تتطاير من المكبات العشوائية لتغطى الأشجار والحقول والصحارى والشواطئ، من المغرب إلى المشرق. ويقدر استهلاك العرب سنوياً بـ25 بليون كيس، تنتهى كلها تقريباً فى النفايات. والتخلص من هذه الأكياس ليس سهلاً. ومن بين جميع أنواع البلاستيك يأتى المكونان الأساسيان البولى اثيلين والبولى بروبيلين وهما ينافسان الورق فى كثير من الاستعمالات. ويحترق البولى اثيلين بشكل أنظف من الورق الأبيض، أما البولى فينيل كلوريد (PVC) والبولى ستيرين والبولى اثيلين تيرفيثالات (PET) بتركيباتها الأكثر تعقيداً فتطلق مركبات سامة أثناء الاحتراق. المشكلة الكبرى فى أكياس البلاستيك الرقيقة صعوبة إعادة استعمالها أو تدويرها. ويتجلى ذلك خصوصاً فى مراكز فرز النفايات والمكبات. إذ تفرز هذه الأكياس وترسل للطمر، وبعد سنين عديدة يتحلل معظم ما فى المطامر ويبقى البلاستيك. ماذا عن البلاستيك الذى يتحلل؟ ينتج بعض الصانعين أكياس بلاستيك تتحلل

بيولوجيًا أو قابلة للتسميد، مصنوعة من مواد نشوية وخالية من البولي إثيلين. لكن ارتفاع سعرها ما زال يعوق استعمالها، وهي تشكل أقل من 1 % من سوق أكياس البلاستيك.

تعريف المشكلة :

1 - تنقل الرياح الأكياس البلاستيكية خفيفة الوزن إلى الأشجار والنباتات مما يؤدي إلى حجب الضوء عن بعض أجزاء النباتات مسببة عدم استكمال عملية التمثيل الضوئي اللازم .

2 - تقوم المواشي بأكل الأكياس البلاستيكية الموجودة في الشوارع وبراميل القمامة أو تلك المعلقة على النباتات، معرضة تلك المواشي للمرض والموت .

3 - عندما تقوم الأتربة بدفن الأكياس البلاستيكية، تؤدي تلك الأكياس إلى تشكيل طبقة عازلة تفصل التربة إلى جزئين مسببة الآتي :- حجز مياه الأمطار في الجزء العلوي، وعدم تسربها بشكل كلي أو جزئي إلى الآبار الجوفية. كما لا تحصل التربة أسفل الأكياس البلاستيكية على المياه والمخصبات اللازمة .

ولا تستطيع عوامل التعرية - الضوء والحرارة - بجانب العوامل الأخرى المحيطة تذويب أو إحلال أو تفكيك البلاستيك بسبب تمتعها بخصائص تؤدي إلى عدم التحلل وعدم الذوبان، وعدم التفكك إلى مدخلاتها الأولية بدون تدخل طرف ثالث هو الإنسان، تتشابه معها بهذه الخصائص الأخشاب والزجاج وبعض المعادن، ولكن المواد البلاستيكية تختلف عن غيرها بأنها تشغل حيزاً كبيراً من الفراغ. والغرض من إنتاج بلاستيك قابل للتحلل في البيئة Biodegradable plastic هو دراسة طريقة جديدة تسهل التخلص من هذه المخلفات عن طريق إدخال مواد عضوية طبيعية مثل النشا والسليلوز ضمن تركيب هذه الأفلام كي تساعد على عمليات التحلل البيولوجي وعلى فناء هذه المخلفات. لأن عدم التخلص الآمن من مخلفات البلاستيك يؤدي إلى تراكمها مما يسبب من خواص التربة ويشكل خطورة بيئية صحية، ويعتبر مستهلك لجزء كبير من الطاقة. أما الطرق المعروفة للتخلص من المخلفات وأضرارها فهي:

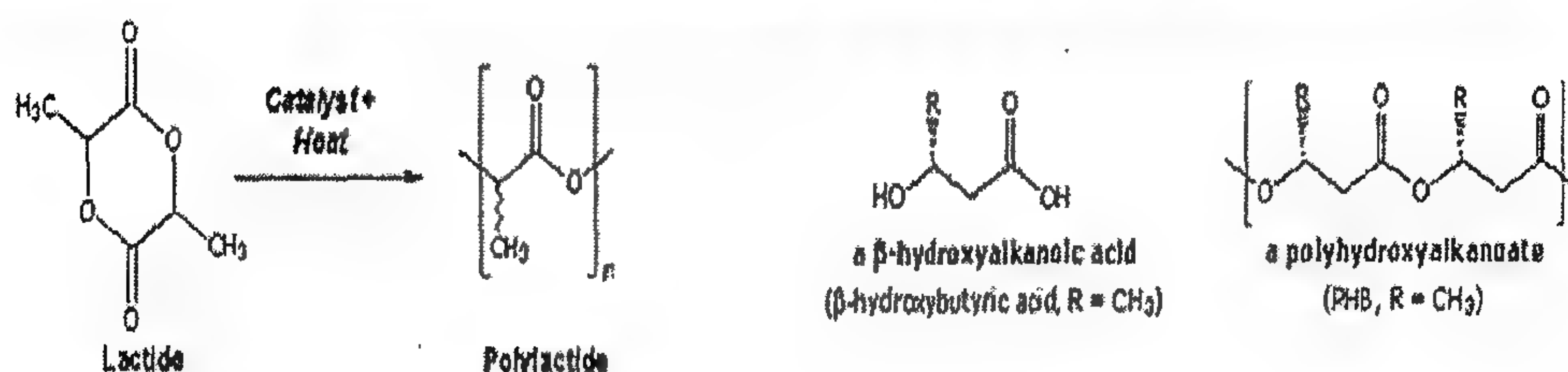
الدفن: يخصص لهذه الطريقة مساحات ضخمة في باطن الأرض لدفن المخلفات بداخلها، ويعتمد فيها على عامل الزمن كي تتآكل وتحلل داخل التربة. لكن هذه الطريقة عجزت عن

القضاء على مخلفات البلاستيكية لكونها غير قابلة للتحلل داخل التربة ، وبالتالي تظل متواجدة مسببة تلوث التربة .

الحرق: يتم فيها حرق المخلفات بكميات ضخمة في أماكن مخصصة لذلك ، إلا أن ناتج الحرق يسبب تلوث هوائى بسبب المواد الكربونية شديدة الضرر المنبعثة من تلك الحرائق ، التى ينتج عنها تصاعد أبخرة غاز الفوسجين وحامض الهيدروكلوريك نتيجة حرق عبوات PVC المسببة للتسمم وكذلك تصاعد مركبات الداىوكسين Dioxins الكلورونية شديدة الخطورة .

إعادة التصنيع: يتم ذلك بتجميع المخلفات وإعادة تنسيقها وكبسها فى مكابس ذات آلية خاصة . ولكن عند إعادة التصنيع تصبح العبوة نفسها أكثر خطورة على صحة الانسان من خلال مركبات العبوة البتر وكيميائية التى تنتقل للغذاء المعبأ بها وكذلك تصبح العبوة أقل جاذبية للمستهلك . ونتيجة الاخطار التى تسببها تلك الطرق كان اتجاه البحث العلمى واتجاه العالم كله الى انتاج عبوات تكون فى المستقبل سهلة التخلص منها عن طريق التحلل البيولوجى لها ، سواء باستخدام الكائنات الحية الدقيقة أو عن طريق الأنزيمات .

وكان ذلك بإنتاج انواع من البوليمرات قابلة التحلل البيولوجى ولها قدرة الارتباط مع استخدام مادة substrate من مواد زراعية لها قابلية التحلل البيولوجى وقدرة الارتباط مع البوليمرات الكيميائية . ولقد استخدمت مشتقات السليولوز مثل خلاات السليولوز لتصنيع الأفلام الرقيقة والألياف . وتعتبر مادة داي اسيتات diacetate أكثر مادة مفيدة من مواد الخللات حيث يتم أسترة أكثر من ثلثى مجموعات هيدروكسى سليولوز . وتفقد ألياف الخللات قوتها عندما تكون مبللة ولذلك يجب تنظيف الملابس المصنوعة من ألياف الخللات بالتنظيف الجاف . أما عديد السكريات الأساسية الأخرى فهى مادة النشا التى تعتبر أقل قوة وعافية عن السليولوز ، ولكن يتم تصنيعها الآن فى شكل حبيبات صغيرة تستبدل البولى ستيرين كمادة تعبئة . أما المادتان الطبيعيتان من البولى استر وقد تزايدت عمليات أستبدالهما مكان المركبات البلاستيكية المصنوعة من أصل بترولى فهما بولى لاكتيد (PLA) polylactid وبولى هيدروكسى الكانواتات (PHA) Polyhydroxyalkanoates والمركب الأخير متوفر فى صورة كوبوليمر مع بولى هيدروكسى بيوتيرات (PHA) .



ومركب PLA هو فعلياً حامض اللاكتيك إلا أن dimeric lactide هو الأساس المستخدم لتجنب الماء الذي قد يتكون في عملية بولي - أسترة مباشرة. ويستخدم التخمير لإنتاج حامض اللاكتيك من النشا أو قصب السكر. وبعد عملية dimerization في اللاكتيد النقي فإن بلمرة فتح الحلقة لمركب اللاكتيد النقي يمكن التأثير فيه بإستعمال مركبات القصدير كعوامل مساعدة. ويمكن تصنيع وتشغيل مركب PLA إلى أفلام رقيقة وألياف، مثل معظم مواد البلاستيك المتلينة بالحرارة. ونجد أنه في المواقف التي يجب فيها توفر مستويات عالية من مقاومة الصدمات لمركب PLA نجد أن المتانة تكون غالباً غير كافية. أما خلطات PLA مع بوليمرات مثل الأكريلونيتريل بيوتاديين ستيرين فهي غالباً ماتكون جيدة الثبات وشفافة مما يجعلها مفيدة للغاية في مجالات التعبئة. وتستخدم مركبات PLA حالياً في عدد من التطبيقات الحيوية الطبية مثل أوساط الفصل الغشائي وأجهزة نقل الدواء وغيرها. ولكن يعيب الاستخدام الطبي للبولى لاكتيدات قابليتها للقصفة.

جدول رقم (171) خصائص بعض البوليمرات المتحللة بيولوجياً.

Polymer	T_m °C	T_g °C	%Crystallinity	Tensile Strength
P(3HB)	179	4	70	40 MPa
P(4HB)	53	-47	53	100
co-Polymer 3HB-20%3HV	145	-1	50	32
co-Polymer 3HB-7%3HD	133	-8	> 50	17
Isotactic-PP	176	0	> 50	40
LDPE	110	-100	< 50	10

3HV = 3-hydroxyvalerate, 3HD = 3-hydroxydecanoate

البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى وفرصته للتسويق: مركبات البلاستيك القابلة للتحلل الحيوى هى أنواع من البلاستيك تتفكك وتتحلل فى بيئة طبيعية هوائية أو لاهوائية. ويمكن تحقيق عملية التحلل الحيوى للبلاستيك بتمكين الكائنات الحية الدقيقة فى البيئة من إجراء عمليات التحول الغذائى (الأيض) للتركيب الجزيئى لأفلام البلاستيك لتعطى مادة خاملة شبيهة بالدبال والتي تعتبر أقل ضرراً على البيئة. و من المعروف أن كل أنواع البلاستيك شائعة الاستخدام غير قابلة للتحلل البيولوجى . ويستتبع ذلك أن يظل استخدام البولى ايثيلين على سبيل المثال ، فى الزراعة المحمية (الصوب الزراعية والأنفاق المنخفضة والمواسير وغيرها) فى الأرض لسنوات طويلة قد تصل الى خمسة عشر عاماً دون أن تتحلل بيولوجياً . أى أن الكائنات الدقيقة الموجودة بالتربة لاتستطيع التهام هذا البلاستيك أو التغذى عليه وتحويله الى مركبات أخرى كما فى حالة الألياف السيلوزية مثلاً. لهذا فإن أنظار العالم تتجه إلى تحضير أنواع من البلاستيك قابلة للتحلل البيولوجى .

الخيوط الجراحية ومسامير الجراحة والأسنان: يفضل الجراحون دائماً القيام بالعملية الجراحية مرة واحدة، ولا يسعدهم إجراء العملية واستخدام خيوط الجراحة التقليدية، ثم إجراء جراحة أخرى لاستئصال هذه الخيوط بعد التئام الجروح ، لما فى ذلك من خطورة على المريض، لهذا تتوافر بالأسواق الآن كميات كبيرة من خيوط الجراحة غير السامة والقابلة للتحلل البيولوجى من البولىميرات. ويستخدم سنوياً أكثر من 125 مليون ياردة منها فى عمليات القلب المفتوح الجراحية والعمليات الأخرى . وهذه الخيوط سهلة التعقيم وخواصها الميكانيكية جيدة وتظل محتفظة بهذه الخواص القوية حتى يتم التئام الجروح والشفاء . وعندما تنتهى مهمتها تذوب تلقائياً ويقوم الجسم بتحليلها تماماً دون ترك أى بقايا . ويوجد منها ما هو منسوج على شكل صغير أو ألياف دقيقة جداً وتتميز بالخواص الميكانيكية الجيدة وعدم إحداث أى تلوث بالجسم . وتعتمد هذه الخيوط على حامض اللاكتيك (بولى حامض لاكتيك) وكذلك حامض البولى جليكول ، كما تستخدم هذه المواد فى صناعة مسمار الجراحة ومجال الأسنان. مثلاً توضع على هيئة مسامير للأوساك بالعظام التى تعرضت للكسر حتى تلتئم ، وخاصة فى عظام الركبة والمفاصل واليدين . فإذا كانت عظام المريض هشة بطبيعتها فإن المسامير المعدنية التى كانت ولا تزال تستخدم فى بعض الأحيان تتسبب فى كسر العظام مرة أخرى عند نزعها بعد تمام الالتئام . أما فى حالة البلاستيك فإنها أى المسامير

تمتص بواسطة الجسم تاركة وراءها عظاماً ملتحمة وسليمة قادرة على القيام بوظائفها من جديد. بالإضافة الى ذلك فان أطباء جراحة الأسنان يلجأون إلى زرع أسنان من هذا النوع من البوليمر مصنوع على شكل مسامى ليملاً الثقب الذى خلفته السن بعد خلعها لمنع نزيف الدم بدلا من استخدام قطع القطن . وعند التئام موضع الخلع يقوم الجسم بامتصاص هذا البوليمر. ولا يقتصر استخدام البلاستيك القابل للتحلل البيولوجى على غرف الجراحة بالمستشفيات وجراحة الأسنان فقط وإنما يمتد الى الأدوات التى يستخدمها المرضى، مثل ملاءات الأسرة والمناشف المبللة ، التى يلزم تغييرها من حين لآخر . ويشكل ذلك عبئاً كبيراً على الممرضات والعاملات بالمستشفى. لهذا تتجه النية الى استخدام البلاستيك بدلا من الأقمشة فى صناعة هذه الأدوات . وعلاوة على خفة وزنها بالنسبة للأقمشة إذ يسهل جمعها وحملها الى أماكن الغسيل حيث تعبأ فى أكياس أو حقائب ثم توضع بالغسالات ليزيها الماء الساخن تماماً، وإذا ما تبقى منها شئ عالق بالماء فان عملية تنقية الماء كفيلة بالإجهاز عليه وتحليله. وتوجد هذه الحقائب الشفافة فى أحجام مختلفة وألوان متنوعة كما توجد أنواع من هذه الملاءات والمناشف وحقائب الغسيل تسمح بدفنها مباشرة حتى تتحلل بالتربة، حتى الخيوط التى تستخدم فى حياكة هذه الحقائب هى أيضاً قابلة للتحلل البيولوجى ولا تسمح هذه الحقائب بمحتوياتها بنفاذ البكتريا والفيروسات لذلك فهى تحمى العاملين بالمستشفيات من العدوى ، كما أنها تقاوم المذيبات و الغازات أيضاً. ولا يحتاج العاملون فى أماكن الغسيل الى لمس هذه الأشياء او التعامل معها حتى تنتهى عملية الغسيل والتجفيف تماماً. كما تصنع الأقمشة المنسوجة وغير المنسوجة من البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى للاستخدام فى عديد من المؤسسات الصناعية والرياضية وغيرها . وهى سهلة التصنيع وتقاوم التأثير الضار للأشعة فوق البنفسجية وهى مرنة تتحمل الاستخدام الشاق وتقاوم التوسخ وتكوين البقع والتغير فى اللون مع الوقت. وقد استخدمها المصنعون فى صناعة أدوات الكسح والأقمشة الأرضية للتحكم فى عمليات البخار وكذلك فى صناعة المرشحات. وتعد البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجى معبراً بين الألياف والمنسوجات الطبيعية مثل الصوف والقطن وبين الأقمشة الصناعية ، مثل البولى استر و النايلون ، وتستخدم فى صناعة الملابس الخفيفة. ويمكن صنع توليفة من خيوط هذه البوليمرات والصوف أو الحرير أو القطن أو الألياف الأخرى للحصول على منسوجات لها ملمس الحرير الرخو تقاوم الكرمشة وقادرة على امتصاص

العرق مما يجعلها ملائمة لجميع أنواع الرياضة، كما أن عملية تنظيفها تتميز بالسهولة حيث تتخلص من ماء الغسيل دون عناء. وتعد المنتجات الصحية من أهم استخدامات وتطبيقات البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي. وبالرغم من التحذيرات بعدم التخلص من تلك المخلفات في دورات المياه إلا أن تلك المصنوعة من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجي لا تشكل أى خطر في هذا الصدد، فهي تتحلل تماماً مع مياه الصرف. ومن الأسواق المهمة في تطبيقات البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي السوق الزراعية، إذ يمكن استخدام هذه البوليمرات في صناعة (فلم الملش) في تغطية البذور. وفيلم الملش هو ذلك الغشاء الرقيق من البلاستيك الأسود الذى تفرش به منطقة الزراعة حيث توجد به ثقب لوضع البذرة. ويعمل هذا الغشاء على حجب أشعة الشمس والهواء عن التربة فيما عدا مكان البذرة حيث تقتل جميع الحشائش الضارة علاوة على المحافظة على رطوبة التربة ومنع التبخر مع رفع حرارتها. فإذا كان الغشاء من النوع القابل للتحلل البيولوجي فإنه يتحلل في التربة أما إذا كان من النوع العادى الذى لا تؤثر فيه بكتريا التربة فإنه يلزم رفعه من سطح التربة بعد جنى المحصول، وهذا بالطبع يتطلب عمالة كبيرة. أما تغطية البذور فتهدف الى تدفئة البذرة حتى تصل الى مرحلة النمو بسرعة. وما دام هذا الغطاء قابلاً للتحلل البيولوجي فإنه سيتحلل ولا يعترض نمو البذرة. هذه الطرق تعمل على زيادة المحصول وتحسين جودة المنتج الزراعى علاوة على مد فترة إمكانية زراعة المحاصيل فى الفصل المخصص لها، أى مد فترة الدورة الزراعية. كما يمكن تحميل البلاستيك بعض المواد الغذاء اللازمة للنبات، فاستخدام هذا النوع من البوليمرات يحسن من جودة المحصول ويكر فى النمو ويساعد البيئة حيث لا تتراكم كميات البلاستيك المستخدمة بشكل يؤثر على البيئة. كما يمكن تعبئة المواد الكيميائية والمخصبات فى عبوات من هذا النوع من البلاستيك حفاظاً على البيئة. وأيضاً لأن استخدام الشكاثر العادية يجعلها تظل ملوثة بالكيماويات التى كانت تحتوى عليها، ومن ثم فإن إعادة تدويرها يتطلب غسل هذه الشكاثر غسلاً جيداً ثم تجفيفها ثم إعادة تدويرها، علاوة على أن عملية التخلص من مياه الغسيل المحملة بهذه الكيماويات تحتوى بداخلها على مركبات النتروجين والفوسفور ويلزم تنقيتها من هذه الكيماويات قبل دخولها مواسير الصرف. كما يمكن استخدام هذا النوع من البلاستيك فى أكياس زرع الشتلات، حيث يمكن زرعها مباشرة دون اللجوء الى نزع الكيس. ولقد حاول العديد من الشركات تطوير صناعة عبوات

من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجي لأستخدامها في برنامج تحويل المخلفات العضوية الى أسمدة عضوية ، وبالتالي فان هذه الشكائر أو العبوات تتحول بدورها الى مايتفق مع المواصفات القياسية ، لان نتاج تحلل هذه الشكائر هي الماء وثاني أكسيد الكربون ومواد عضوية مفيدة مثل الدُّبَال وكميات غير محسوسة من المواد غير العضوية . كما أن تحويل المخلفات العضوية من المواد الغذائية يصبح مأمون الجانب عند استخدام عبوات من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجي . وتحويل نفايات وبقايا الأطعمة الى سماد عضوي ، ليس بالأمر السهل فقد يتواجد مع هذه المواد العضوية من الأطعمة أكواب من البلاستيك أو صواني وأدوات المائدة البلاستيكية والمناديل . فان المشكلة تصبح سهلة الحل حيث تتحلل هذه المواد الى ماء وغاز ثاني أكسيد الكربون بشكل أساسي . ويتوقع الخبراء ان يتزايد حجم الطلب على البلاستيك القابل للتحلل البيولوجي . وسعر البلاستيك من هذا النوع يتراوح بين ثلاثة أضعاف وثمانية أضعاف سعر البلاستيك العادي ، وطبيعي أن يتوقع انخفاض سعره في حالة زيادة الطلب عليه وزيادة إنتاجه . ويعتمد العديد من أنواع البلاستيك القابلة للتحلل البيولوجي على مخلفات أو منتجات زراعية مثل فول الصويا والأرز والسكر . وتتطلع بعض شركات المواد الغذائية الى استخدام نواتجها الثانوية أو مخلفات الأغذية مثل قشور البطاطس وقشور الأرز في صناعة البلاستيك . لهذا تعمل بعض الحكومات على تشجيع هذه الصناعة ودعمها . ولكن ماذا عن أكياس النايلون القابلة للتحلل عضوياً ؟ أن أكياس النايلون القابلة للتحلل عضوياً تقوم على أساس إدخال بعض الإضافات في مراحل صناعة البلاستيك الأمر الذي يمهد لتغيير في البنية الجزيئية للبلاستيك ويوفر التركيب الجديد والمحفزات المضافة ظروفاً لتحلل البلاستيك بمساعدة الأشعة فوق البنفسجية والأكسجين الجوي . ومن الطبيعي أن نقول إنه رغم توفر هذين العاملين في الطبيعة بشكل كبير ، إلا أن هذه الخواص غير مفيدة على الدوام !!! في حال طمر أكياس البلاستيك هذه في مكبات القمامة ستبقى خاملة دون تغيير شأنها في ذلك شأن البلاستيك العادي أي أنها لن تتحلل في الظروف اللاهوائية ، وستقتصر عملية التحلل على الأكياس التي مازالت تلامس الأكسجين الجوي على سطح المكب وتقع تحت تأثير أطوال موجات الأشعة فوق البنفسجية . أما البلاستيك القابل للتحلل فيتم تحطيم للرابطة كربون - كربون في جسم البوليمر الضخم وذلك من خلال بعض الإضافات على المادة الملدنة الأساسية سواء أكانت من PE أو PP وبالتالي يتحول إلى جزيئات أقل وزناً

و ذات خواص كيميائية مختلفة نتيجة لاندماج الأوكسجين فيها (أوكسجين المجموعة الوظيفية لبعض المواد المضافة) وبهذا تتحول الجزيئات الناتجة عن عملية التحطم هذه من كارهة للماء Hydrophobic إلى محبة للماء Hydrophilic ، وهذا ما يسهل عملية إستهلاكها من قبل الكائنات الدقيقة مثل البكتيريا والطحالب و الفطريات . يمكن أن نجمل عملية تحلل البلاستيك القابل للتحلل هذا بمرحلتين : الأولى التحلل بالأكسدة والثانية التحلل البيولوجى ، وفى النهاية تنتج مواد غير مؤذية هى غاز ثانى أوكسيد الكربون والماء والدبال ونذر قليل من العناصر المعدنية المضافة التى تعمل كمواد محفزة لتسريع عملية التحطم . وهناك طريقتين رئيسيتين من الممكن أن تسببا تحلل البلاستيك وهما:

أولاً طريقة التحلل البيولوجى: وفيها يتم اعداد البلاستيك من مادة تقوم الكائنات المحللة بتحليله . والتحلل البيولوجى هو تحلل للمواد الكيميائية من قبل البيئة الفسيولوجية . ويمكن للمواد العضوية أن تتحلل هوائياً مع الأكسجين أو لا هوائياً من دون الأكسجين . . الصورة العامة للتحلل هى أن المواد العضوية مثل النباتات وفضلات الحيوانات وغيرها من المواد التى تخلفها الكائنات الحية ، أو المواد الصناعية التى تشبه الخلايا النباتية والحيوانية هى التى يتم تحليلها من قبل الكائنات الحية الدقيقة . وبعض الكائنات الحية الدقيقة لديها التنوع الميكروبي للتحلل وتتحول وتتراكم إلى مجموعة ضخمة من المركبات بما فى ذلك النفط والغاز وثنائى الفينيل متعدد الكلور ، والهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات وكثير من المواد الكيميائية والمعادن . وهناك نوعان رئيسيان من المواد البلاستيكية القابلة للتحلل وهى المواد البلاستيكية القابلة للتحلل (HBP) وأوكسو - البلاستيكية القابلة للتحلل (OBP) ويتم تحليل كل من النوعين عن طريق التحلل الكيميائى عن طريق الأكسدة أو التحلل المائى بالنسبة للنوع الثانى (الاكسو) . نتائج عمليات التحليل هذه تظهر كتحلل بدنى ونقصان فى الأوزان الجزيئية للأجسام المتحللة . المواد البلاستيكية القابلة للتحلل (HBP) تميل إلى حد ما إلى التحلل بسرعة أكبر من أوكسو - البلاستيكية القابلة للتحلل OBP ، ولكن النتيجة النهائية هى نفسها وكلاهما يتم تحويله إلى غاز ثانى أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O) .

ثانياً- طريقة التحلل بالضوء: وتتم هذه الطريقة بإعداد البلاستيك من مواد حساسة لأشعة الشمس مما يؤدى لكسر روابط كيميائية فى المادة ويؤدى لتحلله . ولأنتاج مثل هذه المادة البلاستيكية ، يتم إضافة مادة تمتص اشعة الشمس (مثل أول أوكسيد الكربون ، أو حديد

ونيكول ديثيو كربمات) ، بعد امتصاص هذه المواد للأشعة ، فإنها تتفاعل مع جزيئات البوليمر التي يتكون منها البلاستيك ، مما يؤدي لكسر الروابط الكيميائية بين الجزيئات ويؤدي إلى تفكك البلاستيك . ويعتمد مدى استقرار المواد البلاستيكية على كمية المادة التي تمتص الأشعة الضوئية . ويتم حالياً إضافة النشا للبوليمرات الصناعية وهو مادة طبيعية تتفكك في الطبيعة بواسطة الكائنات المحللة ، مما يؤدي لإنتاج ثقب في المادة البلاستيكية ويؤدي إلى تفككها ، ويتم إضافة النشا بنسبة 15 % من كمية المادة البلاستيكية في أكياس المشتريات .

أنواع البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي المتداولة تجارياً:

هي مجموعة من عديد الأستر الناتج عن نشاط بكتيري وذات خصائص ميكانيكية جيدة وتنتجها شركات عالمية وأمثلتها :

1 - (Polyhydroxy) 2،3 butyrate PHB

2 - PHB / HV عبارة عن Copolymer من

2،3 polyhydroxy butyrate – hydroxyl Valeric

3 - PHB HV (3-hydroxy butyrate-co-3 hydroxy Valeric) ploy

4 - Polycarpo (PCL)

5 - (PLA) (Lacidacid) PLOY

هذه البوليمرات تم إنتاجها بغرض أن يكون لها خاصية التحلل البيولوجي لسهولة التخلص منها كمخلفات بعد استخدامها ، وأيضاً يكون لها خصائص ميكانيكية فيزيائية جيدة من حيث الشفافية و قوة الشد و الاستطالة .

مميزات النشا: 1 - رخيصة الثمن 2 - قابلة التحلل 3 - متاحة بكميات كبيرة .

4 - ذات طبيعة هيجروسكوبية تساعد على امتصاص الماء .

5 - تعطي شفافية عالية للأفلام البلاستيكية .

وبالتجربة أعطت النشا نتائج جيدة جداً في خواص الأفلام التي دخلت في إنتاجها خاصة من ناحية قوة الشد مقارنة بالأفلام البلاستيكية الصناعية (التي لا تتحلل) . هذه الأفلام عرفت باسم أفلام البلاستيك الحراري وهي تحتوي على 70-90 % نشا . والخصائص الفيزيوكيميائية لمواد البلاستيك الحراري تختلف قوتها على حسب نوع النشا، ولقد وجد أن الشفافية تعتمد على القوة التي تعتمد على معدل الأميلوز / الأميلوبكتين . ومن المعروف أن أعلى نسبة من

الأميلوز / أميلوبكتين تكون أقوى مادة. ولقد وجد أن قوة الشد تزداد بزيادة نسبة الأميلوز / الأميلوبكتين. وبالدراسة وجد أن هذه النسبة في نشا البطاطس والقمح (79:21) ولكن وجد أن أفلام نشا البطاطس أقوى من أفلام نشا القمح. ووصلت هذه النسبة في نشا الذرة الى (28:72) أى أعلى من نشا البطاطس والقمح. وبالرغم من ذلك وجد أن قوة الشد في أفلام نشا البطاطس والقمح أعلى من أفلام نشا الذرة. وبالدراسة قيل إن هذه الاختلافات يحتمل أن ترجع الى الوزن الجزيئى للأميلوز.

تكنولوجيا تصنيع البلاستيك الحرارى النشوى:

1 - تضمين حبيبات النشا فى البوليمرات بمستويات 6 - 15 % ، ثم عمل خلطات composites من النشا مع بوليمرات ذائبة أو معلقة فى الماء بمستويات وصلت الى 40 - 60 % ، ثم يتم بلمرة الاسترات مع النشا ، وهنا كانت إضافة النشا محدودة نظراً للتدهور الذى حدث فى الخواص الميكانيكية للمواد الناتجة والقابلة للتشكيل بالأنصهار الحرارى .

2 - انتاج مواد بلاستيكية حرارية تحتوى على النشا باستخدام extruder (الباقى الحرارى). وفى هذه الحالة أمكن أن ترتفع نسبة النشا الممكن استخدامها الى 95 - 98 % مع استخدام مواد محسنة للخواص. وقد أثبتت تجارب إنتاج هذه النوعية من الأفلام أن قوة التصاق هذه البوليمرات القابلة للتحلل تختلف من نوع لآخر. حيث أثبتت التجارب أن PLA أعطى أفضل التصاق مع النشا على عكس PLC & PHBV ونظراً للتلاصق الضعيف بين النشا والبوليمر الأساسى PHBV فقد قام العالم Shogren باستخدام ethylene oxide poly فى محلول مائى منه فى تغطية حبيبات النشا لى يزد الترابط بين النشا وبين PHBV وأيضاً تمت تجربة مواد أخرى مثل Cellulose acetate propionate & toluene diisocyanate

الاساس النظرى لانتاج افلام النشا الحرارية: يطلق على هذه الطريقة تطعيم البلاستيك بالنشا starch - plastic graft. ويتم إنتاج الافلام القابلة للتحلل باستخدام Graft ، وهذه الكلمة تستخدم فى الزراعة وتعنى تطعيم نبات على أصل نبات آخر. وفى هذه الطريقة يتم احداث مواضع free radicals على سطح جزىء النشا إما باستخدام أيون السيريك ceric ion فى ammonium nitrate أو باستخدام الأشعاع (كوبالت 60) ثم تجرى بلمرة

النشا مع وحدات بنائية vinyl or acrylic monomer وذلك في وسط مائي . وقد يكون النشا في صورة حبيبات أوسبق جلتنته بالحرارة . وقد تضاف مواد محسنة لخواص المنتج النهائي (مواد ملونة - ملينة - مرطبة - عازلة) والمنتج يمكن تشكيله حرارياً . وفي تجارب أخرى: تم استبدال السليلوز مكان النشا ولكن وجد أن :

1 - السليلوز أقل استجابة للتطعيم grafting عن النشا .

2 - الألياف تحتاج كمية أكبر من السائل للترطيب .

طريقة تقييم درجة التحلل البيولوجي للأفلام القابلة للتحلل :

نظراً لتعدد وخصائص الافلام البلاستيكية القابلة للتحلل البيولوجي

وايضاً لضرورة متابعة التغير في القابلية نتيجة للتحلل في المكونات أو طرق التصنيع أو نسب المكونات قد استلزم ذلك اختبارات سريعة معملية تماثل ما يحدث في الطبيعة لدراسة وتقدير القابلية للتحلل البيولوجي للأفلام الناتجة وعموماً يمكن تقسيم الطرق المستخدمة الى: أولاً: الطرق الطبيعية: الدفن في التربة :يتم ترقيم عينات من الفيلم (في صورة شرائح) ودفنها في التربة على أعماق مختلفة ومتابعة التغير في صفات الفيلم ومكوناته . هذه الطريقة تستغرق 45 يوم ونتائجها موثوق فيها .

1 - الغمر تحت سطح الماء :يتم ترقيم شرائح من الفيلم تحت سطح الماء (محيطات أو أنهار) ومتابعة التغير الحادث في طبيعة وتركيب خصائص الفيلم ، وتماثل عمليات التخمر اللاهوائي والتي تحدث عند 25 - 35 % رطوبة لمدة 10 أيام على 5م⁵ .

ثانياً: الطرق المعملية: يتم توفير ظروف مشابهة لما يحدث في الطبيعة وذلك داخل المعمل مع الاستعانة أيضاً بأنواع من: الانزيمات المحللة للأمليز .

1 - البكتريا المنتجة للانزيمات المحللة للأمليز .

2 - الكائنات الدقيقة المحللة للسليلوز .

وفي هذه الطرق يتم تتبع التغيرات مع الوقت في:

1 - السكريات الذائبة المختزلة الناتجة أو الغير مختزلة

2 - X-ray بلورة النشا FTIR التحلل الطبيعي للفيلم IR & UR

3 - الاختبارات الميكانيكية التغير في السمك والوزن والكثافة

واتجهت الأبحاث والدراسات إلى إنتاج هذه النوعية من الأفلام وإجراء التجارب العملية عليها وفي إحدى التجارب على نوع البوليمر

poly hydroxy - 3 - butyrate (PHB) قاموا بتصنيع نوع جديد منه copol - mers مضاف اليه 3-hydroxyvaleric بنسبة 10 % & 20 % فانتج ((PHB/20%HV PHB/10%HV) & وتم دفنه في تربة تحتوى على 16 - 22 % ماء وتم رفع درجة حرارتها 15، 28، 40 م⁵. وتم تكرير نفس التجربة في الهواء والخمر في مياة عذبة ومياة مالحة، ثم بعد فترة أخذت العينات وتم عمل تحليل كروماتوجرافي لها. فكانت أفضل نتيجة للتحلل البيولوجي للعينات على 40 م⁵ وكان السبب في التحلل هو الكائنات الحية الدقيقة. وعندما قاما بدراسة تأثير الأنزيمات على هذه العينات وجد أن التحلل الأنزيمي يحتاج لأضافة كمية أكبر من (HV) تصل الى 45 %. ومن هذه التجربة تم عزل العديد من الكائنات الحية الدقيقة التي قامت بعملية التحلل البيولوجي للعينات الطبيعية وكانت أنواع البكتريا السالبة الجرام Gram Negative bacteria والبكتريا الموجبة Gram positive bacteria والتابعة لجناس Bacilli & Streptomyces وكذلك أنواع من الفطريات التابعة لجنس Aspergillus وبأنواع أخرى من Actinomycetes. وبإجراء اختبارات أخرى على مادة Hydroxyvalerate (PHB) - 3 - co - 3 - hydroxy butyrate - ploy مستخدماً معها السليلوز من مادتي: Cellulose acetate butyrate (CAB)

Cellulose acetate propionate (CAP)

تم اجراء اختبارات لدراسة التحلل الانزيمي - وتحلل البيئة لكلاً من :

PHBV & PHBV / CAP & PHBV / CAB وذلك بتحليلها في مياه البالوعات وكانت النتيجة من دراسة تحليل البيئة والانزيمات على مخاليط الأفلام السابقة أن الفقد في الوزن لا يتجاوز 10 % عند احتوائها على 50 % سليولوز أو أكثر. وأن مخلوط BHBV/ CAP يتحلل بسرعة أكثر من PHBV & PHBV/CAP في كلاً من ماء البالوعات ومحلل الأنزيمات. وأنواع البلاستيك الحيوية تشتق مكوناتها من مواد خام قابلة للتجدد، أو قد تكون مواد بلاستيك مصنوعة من مواد بترولية تحتوى على إضافات. ويعمل إستخدام مكونات نشطة حيويًا مخلوطة بمواد تعمل على إنتفاخها بمساعدة الحرارة والرطوبة، على تمدد التركيب الجزيئي للبلاستيك، ويسمح للمكونات النشطة حيويًا بعمل التمثيل الغذائي ومعادلة

البلاستيك . ويتم إنتاج أنواع البلاستيك القابلة للتحلل الحيوي في صورتين يتم تشكيلها بالحقن في شكل منتجات خدمية غذائية قابلة للتخلص منها، وفي صورة أفلام، وفي صورة أكياس وشنط لازمة لتعبئة الفواكه ولجمع بقايا الأوراق والحشائش والبقايا الزراعية. ويمكن استخدام البلاستيك المتحلل حيوياً كأغطية فوق الورق والمواد التركيبية الأخرى، وفي صورة غير قابلة للطفو في البيئات المائية. ويحتاج هذا النوع من البلاستيك لدرجة معينة من الرطوبة والأكسجين حتى يحدث التحلل والذي ينتج عنه غاز ثاني أكسيد الكربون وغاز الميثان. ومن أمثلة البوليمرات الحيوية التي يتم إنتاجها (PHA) polyhydroxyalkanoate وكذلك مركب (PLA) polylactic acid وهي تتفكك وتحلل تماماً فوق درجة حرارة 60م⁵. إلا أن مواد البلاستيك المتحللة حيوياً مازالت غالية الثمن لعدم إنتاجها بكميات كبيرة. ويوجد بعض الإضافات الحيوية والتي تعمل على جذب الميكروبات إلى التركيب عن طريق إتاحة الهيدروكربونات للشعور والأحساس بها من جانب المستعمرات الميكروبية. وعند وجود الزيت في التربة فإن الميكروبات تلتصق بالهيدروكربونات وتستهلك الزيت الذي يحتوي على غاز الميثان بنسبة 50%. وخلال مرحلة التكسير نجد أن المركبات العضوية التي تجذب الميكروبات إلى التركيب الجزئي للبلاستيك تحترق وتنتهي، وينجم عن ذلك مركبات تزيد من إحساس الميكروبات والتوازن الحامضي لها، فهي تدخل في التركيب الجزئي للبلاستيك لتنتج بلاستيك قابل للتحلل البيولوجي بشكل أسرع مائة مرة من البلاستيك العادي.

التحلل الضوئي: photodegradation: يحدث التحلل والتكسر الضوئي للجزء القابل للتحلل الضوئي نتيجة إمتصاص الفوتونات الضوئية وخصوصاً تلك الأطوال الموجية الموجودة في ضوء الشمس مثل الأشعة تحت الحمراء والضوء المرئي، والأشعة فوق البنفسجية، كما يوجد كذلك أشكال من الأشعة الكهرومغناطيسية وكلها تسبب التحلل الضوئي الذي يتضمن التفكك الضوئي وتكسر الجزيئات لقطع صغيرة بالفوتونات الضوئية. كما يتضمن التغير في شكل الجزيئات ليصبح متداخلاً بطريقة لا عكسية مثل تغير طبيعة البروتينات وإضافة ذرات أو جزيئات أخرى. وتعتبر الأكسدة من تفاعلات التحلل الضوئي المألوفة.

الأكياس والشنط القابلة للتحلل الحيوي: يتم صناعة أكياس وشنط بلاستيكية قابلة للتحلل الحيوي من مواد لها القدرة على التفكك والتحلل تحت ظروف محددة من الضوء ودرجة الرطوبة والأكسجين. ويلزم إضافة مواد معينة أو تعريضها للشمس والأكسجين

والرطوبة حتى تتحلل ببطء فى المكبات. ويمكن صناعة الشنط البلاستيك من مركبات أوكسو- قابلة للتحلل الحيوى وذلك بتصنيعها من بوليمرات عادية مثل البولى إيثيلين مع بعض الإضافات والتي تسبب تفتت البوليمر نتيجة أكسدة الإضافات المعدنية وهى عادة الكوبالت. وتوجد طرق تكنولوجية أخرى تستخدم إضافات عضوية تضاف للبولى إيثيلين والتي تسمح بتفتتة إلى قطع صغيرة من البولى إيثيلين. ويوجد العديد من الشنط تصنع من بلاستيك يحتوى على مركبات مستمدة من الذرة أو القمح أو البطاطس مثل النشا الذى له القدرة على إمتصاص الرطوبة، كما يتم إضافة مركبات توفر الليونة واللدونة مثل السوربيتول والجليسرين والنشا. ويمكن عن طريق تغيير كميات هذه المواد المضافة تغيير وتحويل خصائص المادة لتصبح متوافقة مع الاحتياجات المطلوبة.

مواد البلاستيك المبنى على السليولوز: يتضمن البلاستيك الحيوى السليولوزى وبشكل أساسى استرات السليولوز (خلات السليولوز، نيتروسليولوز... الخ) وكذلك مشتقاتها مثل السليولويد. وفيما يلى بعض الأسترات الأليفاتية: تتضمن البولى أسترات الحيوية الأليفاتية مواد أساسية مثل: polyhydroxyalkanoates (PHAS) وكذلك مركب Poly - 3 - hydroxybutyrate (PHB) وكذلك مركب Polyhydroxyhexanoate (PHH). **بلاستيك حامض بولى لاكتيك:** يعتبر بلاستيك حامض بولى لاكتيك (PLA) بلاستيك شفاف يتم إنتاجه من سكر القصب أو الجلوكوز. وهو يماثل مركبات البلاستيك العادية المصنوعة من البتروكيماويات مثل البولى إيثيلين والبولى بروبيلين فى خصائصها، كما يمكن تشغيله كذلك بنفس المعدات التقليدية المستخدمة مع أنواع البلاستيك العادية. ويتم تجهيز بلاستيك PLA وكذلك خلطات وتوليفات PLA فى صورة حبيبات ذات خصائص مختلفة وهى تستخدم فى تشكيل البلاستيك اللازم للأوراق Foils والرقاقات والزجاجات والأغطية والقوالب.

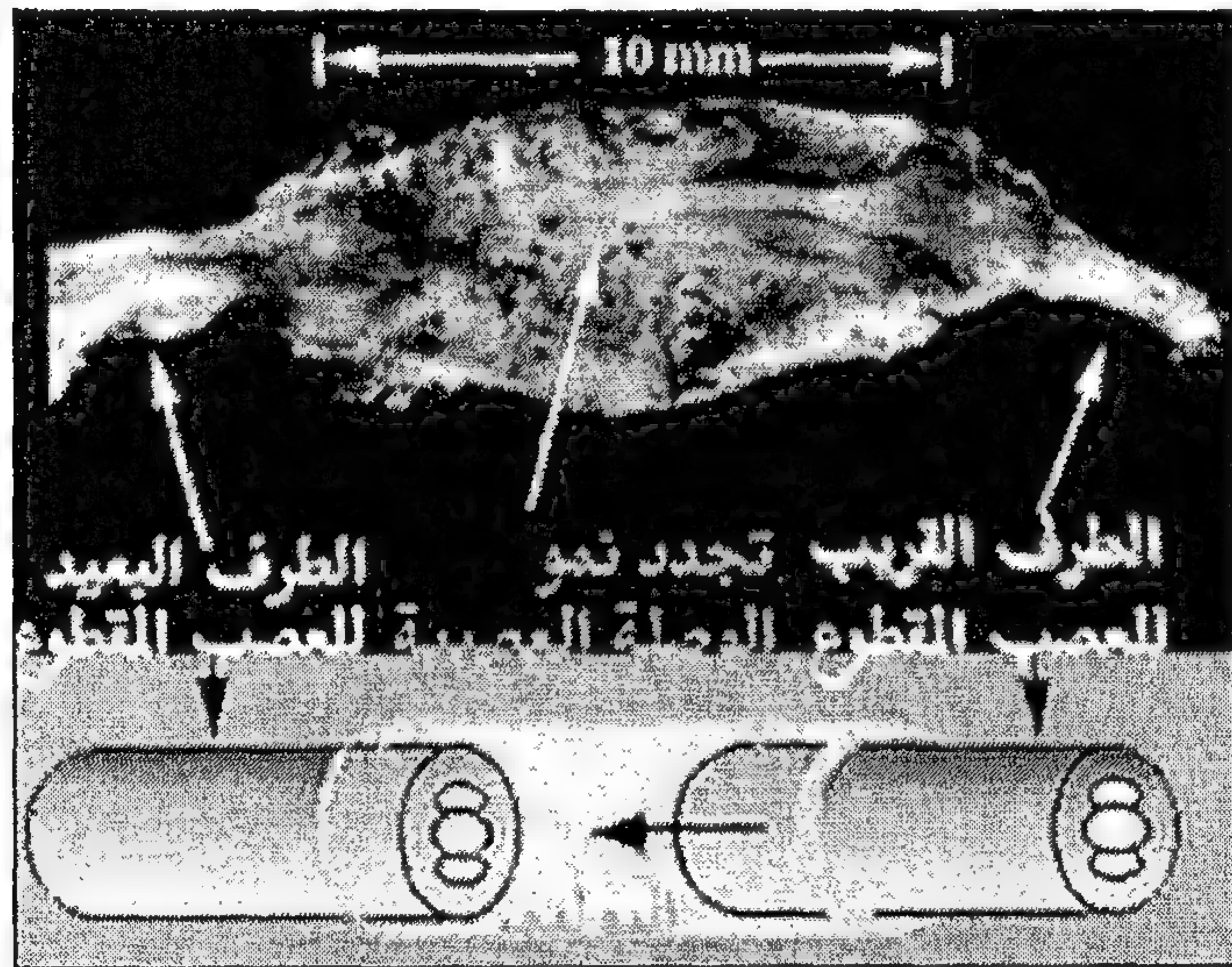
مركب poly-3-hydroxybutyrate (PHA): هذا المركب بولى استر يتم إنتاجه بواسطة نوع معين من البكتيريا تعمل على الجلوكوز أو النشا، وله خواص مشابهة لبلاستيك البولى بروبيلين. ويصنع من هذا البوليمر فيلم شفاف عند نقطة أنصهار أعلى من 130م5 وهو جيد الخواص الفيزيائية ويتحلل حيويًا بدون أن يترك أى بقايا.

وبشكل عام فإن درجة التحلل الحيوي تتغير مع درجة الحرارة ودرجة ثبات البوليمر ونسبة الأوكسيجين المتاحة. وأما مواد البلاستيك التقليدية مثل البولي إيثيلين فهي تتحلل عند تعرضها لموجات الأشعة فوق البنفسجية والأوكسيجين. ولمنع هذه العملية يقوم المصنعون بإضافة مواد كيميائية مثبتة، ومع ذلك يتم إضافة مواد بادئة لتحلل البلاستيك. ومن الممكن تحقيق عملية التفكك بالأشعة فوق بنفسجية / الأكسدة بشكل تحت السيطرة. ويشار إلى هذا النوع من البلاستيك بإسم بلاستيك أوكسو- قابل للتحلل، أو البلاستيك المتحلل ضوئياً لأن العملية لا تبدأ بالفعل الميكروبي. ومركبات البلاستيك التقليدية لا تتحلل حيويًا إلى قطع صغيرة من مواد أبسط في التركيب الكيميائي بفعل أنشطة الكائنات الحية الدقيقة، كما يمكنها مقاومة العوامل البيئية، ويرجع السبب في ذلك إلى جزيئاتها البوليمرية الطويلة جداً والمتراصة إلى بعضها البعض بطريقة شديدة الأحكام من الصعب كسرها وتفكيكها بواسطة الكائنات الحية الدقيقة المحللة، إلا أن مركبات البلاستيك المبنية على بوليمرات نباتية طبيعية مشتقة من القمح، أو نشا الذرة، لها جزيئات يمكن مهاجمتها بسرعة وتتكسر بواسطة الميكروبات. ويمكن تشغيل النشا مباشرة إلى البلاستيك الحيوي، ولكن نظراً لأنه قابل للذوبان في الماء لذا فإنه عند تعرضه للرطوبة ينتفخ ويتشوه مما يحد من استعماله. وأمكن التغلب على هذه المشكلة بتحويل النشا إلى بوليمر مختلف. ويتم ذلك مبدئياً بتحضير النشا من الذرة أو القمح أو البطاطس ثم تقوم الكائنات الحية الدقيقة بتحويله إلى حامض اللاكتيك (وهو المونومير) ثم يعالج حامض اللاكتيك أخيراً حتى نجعل جزيئات الحامض تقوم بعمل روابط في شكل سلاسل طويلة، أو بوليمرات ترتبط مع بعضها لتكوين نوع من البلاستيك يسمى بولي لاكتيد (PLA) (polylactide) إلا أنه غالي الثمن. ولقد أمكن حديثاً استخدام مواد بادئة مبنية على الزركونيوم والوكسيد الهافنيوم وهي عالية النشاط ويمكن السيطرة عليها لإنتاج بوليمرات خالية من المذيبات.

المضاد الحيوي البلاستيكي: يقوم مجموعة من العلماء بعمل أبحاث على إنتاج أنواع جديدة من البوليمرات تطرد الجراثيم وتحارب السرطان وتصلح وتجدد الأعصاب التالفة. والبلاستيك المستخدم عبارة عن نوع من البوليمر يحتوى على دواء مضاد القصدير. وأظهر هذا الخليط فاعلية شديدة ضد بعض lephalexin للبكتيريا

الخطوط الخلوية المنماة في الأنابيب والمستأصلة من جسد اثنتين من المرضى بسرطان المبيض، بعد أن فشلت جميع محاولات العلاج الإشعاعي والكيميائي في القضاء على هذه

الخلايا. وعلى الرغم من صعوبة الوصول لتفسير علمي واضح لهذه الظاهرة فإن النتائج الأولية كانت مبشرة للغاية فقد ثبت البوليمر المستخدم نمو كلاً الخطين الخلويين. وأظهرت التجارب أن تضمين المعدن مع البوليمر يبدو حاسماً للغاية. ويتم الآن اختيار أنواع أخرى من المعادن مع البوليمر مثل الزرنيخ والبزموت. ويعتقد بعض العلماء أن أكسير البوليمر- سيفاليكسين (polymer-cephalexin) هذا قد يكون مرشحاً جيداً كدواء للسرطان. كما تم تطوير بوليمرات جيدة التوصيل للكهرباء وبخلط هذه البوليمرات مع جزيء سكر- نوع من السكر الطبيعي الموجود في الأوعية الدموية ومعظم أنسجة الجسم- يستحث النمو الجديد للأعصاب الطرفية التالفة. ويتم العلاج بعمل فجوات على هيئة قناطر في العصب التالف عن طريق استخدام أنابيب جوفاء صنعت من بوليمر البلاستيك المضاف إليه السكر. ويتكسر السكر في المكان المناسب ليكون بعض المنتجات الأيضية التي تشجع نمو الأوعية الدموية وتساعد هذه الأوعية الجديدة العصب على أن يبدأ النمو مرة أخرى داخل الأنبوب الذي يتحلل بعد فترة تتراوح ما بين 2 - 6 أسابيع.



شكل رقم (160)

الأنبوب البلاستيكي الموصل للكهرباء الذي يساعد على التأم الأعصاب الطرفية التالفة ويحث السكر المخلوط مع البلاستيك على تجديد الوصلات العصبية ثم يذوب الأنبوب في نهاية المطاف.

وتجرى حالياً الأبحاث الخاصة بإضافة مستحاثات تنقل إلى بعض أنواع البلاستيك القدرة على قتل مسببات المرض كالـبكتيريا بمجرد التلامس . ويمكن إنتاج أنواع كثيرة لـاحصر لها من البلاستيك المضاد للبكتيريا بإضافة أنواع من المضادات الحيوية ، أو من المطهرات للبوليمرات البلاستيكية ، وتفيد هذه الأضافة في التطبيقات التي تحتاج المعالجة فيها لفترات زمنية حيث يحرر البوليمر المواد العلاجية على فترات طويلة نسبياً . وسرعان ما ظهرت تطبيقات كثيرة في هذا المجال مثل تصنيع فرش الأسنان المبيدة لجراثيم والمحارم ولعب الأطفال ، ولكن يعيب هذه الطريقة أن هذه المنتجات تفقد فاعليتها بمرور الوقت . وتم حل المشكلة بإستخدام نوع من المطاط المضاد للميكروبات ذي الطاقة الهائلة المتجددة للتخلص من الجراثيم . ولهذا المطاط قدرات غير مسبقة لقتل البكتيريا والفيروسات والفطريات أيضاً ، ولهذا التطبيق الأخير مدى أوسع من التطبيقات المرتقبة لهذه التقنية مثل تصنيع الكثير من الأمدادات الطبية كالقفازات والمرايل والقسطرات والعوازل الطبية المطاطية التي تستطيع أن تمنع سهولة أنتشار الأمراض التناسلية . . إلى تصنيع البضائع الأستهلاكية المتضمنة أوعية الطعام وزجاجات تغذية الأطفال الرضع . ويحتوى المطاط المستخدم على ذرات الكلور والتي تستنفذ ببطء ومن الممكن تجديد نشاط الكلور بعد إنتهاء مفعولة بوضع المطاط السابق استخدامة في أى محلول مثل محلول الكلور المبيض المستخدم في غسيل الملابس .

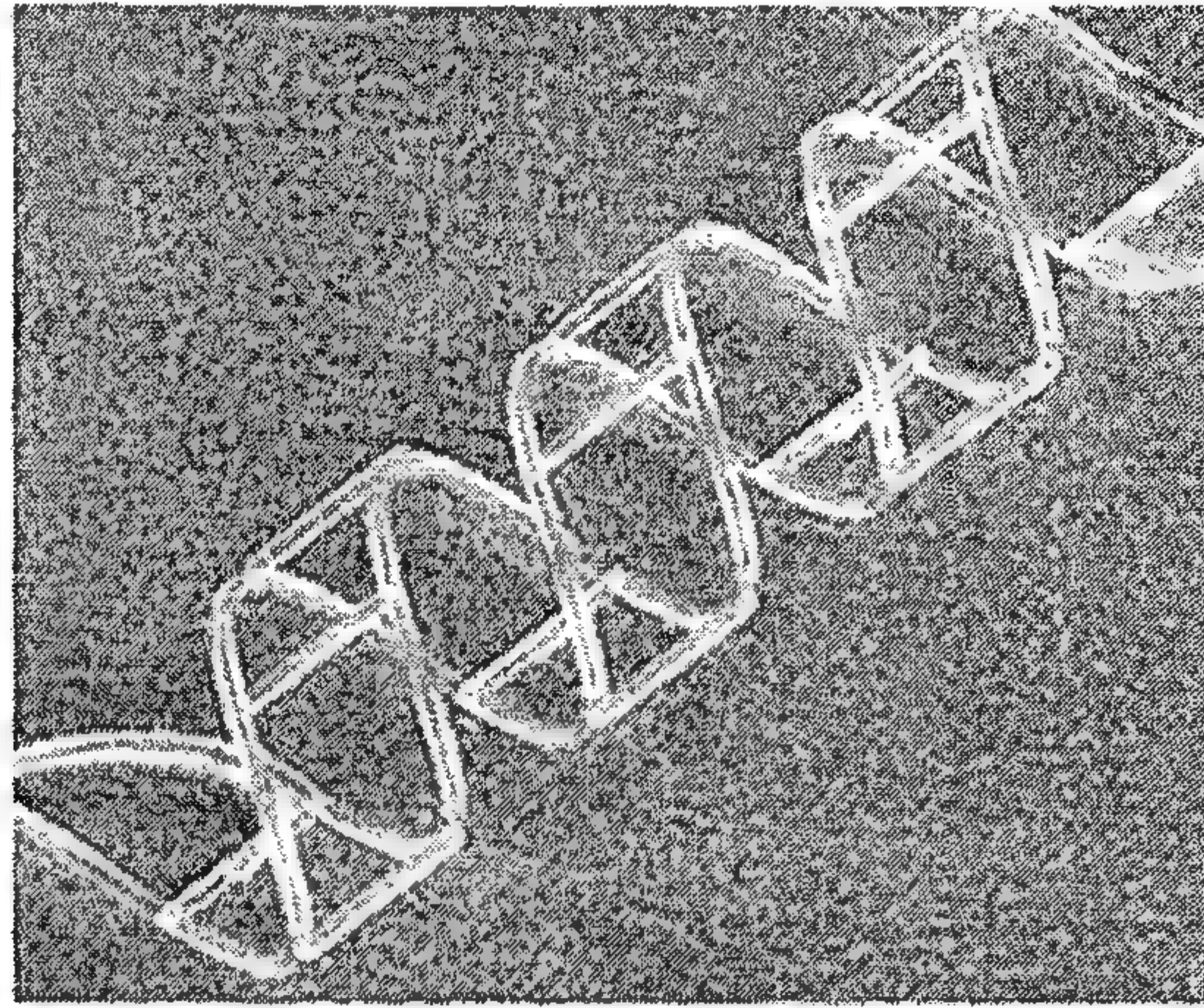
البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي والمستخدمه في المجال الطبي: بدأت الأبحاث في النصف الأول من القرن العشرين على المواد التخليقية المصنوعة من حامض الجليكوليك وأحماض α ألفا- هيدروكسي الأخرى التي مهدت لظهور بوليمرات غير ثابتة بدرجة عالية للأستخدام الصناعي على المدى الزمنى البعيد . وأثبتت خاصية التحلل الحيوي فائدتها الهامة في التطبيقات الطبية خلال العقود السابقة . فقد أمكن تحضير بوليمرات من حامض الجليكوليك وحامض اللاكتيك والتي وجدت لها استخدامات صناعية عديدة ، وأمكن بعد ذلك تحضير مركبات أخرى مثل:

poly(dioxanone) ، poly(trimethyllene) ، poly(ϵ -caprolactone)

هو موبوليمرات وكوبوليمرات ، ولا تزال الأبحاث مستمرة على مركبات أخرى مثل:

polyanhydrides ، polyorthoesters ، polyphosphazenes وغيرها من

المركبات البوليمرية القابلة للتحلل الحيوي .



شكل رقم (161) صورة توضح مانع لضيق الشرايين من بوليمر قابل للتحلل الحيوى مصنوع من خلطة تحتوى على بولى لاكتيد مع كربونات ترائى ميثيلين.

كيمياء البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى: قد تكون البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى إما طبيعية أو تخليقية. وبشكل عام فإن البوليمرات التخليقية توفر خصائص أكبر من تلك البوليمرات الطبيعية حيث يمكن تحويلها للحصول على الكثير من الخصائص والمميزات، بالإضافة إلى توفر موادها الخام.

جدول رقم (172) بعض خصائص بوليمرات التحلل الحيوى.

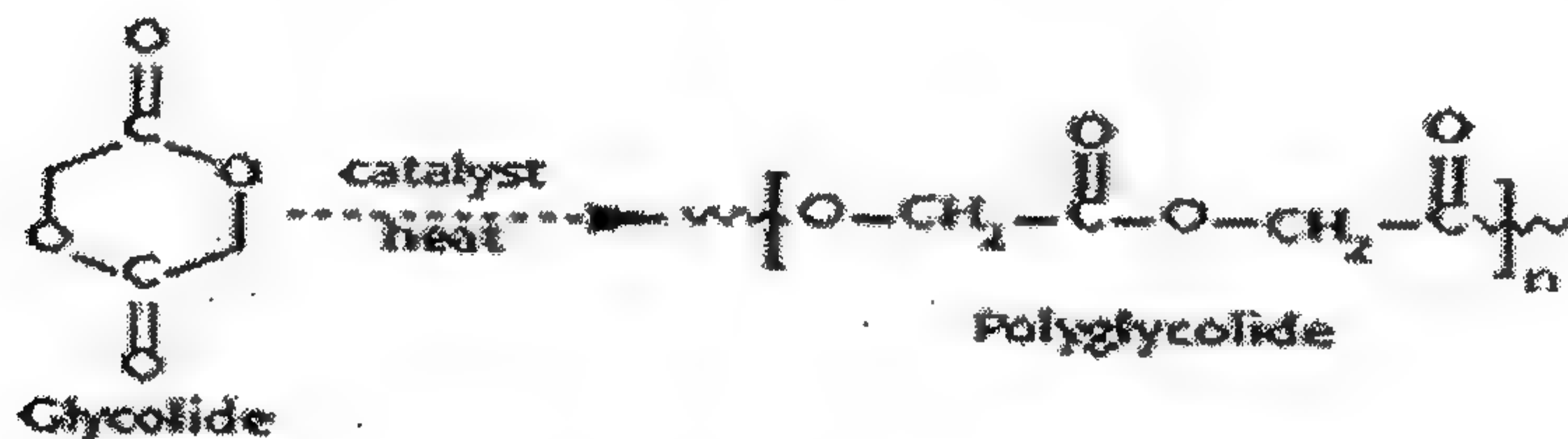
البوليمر	نقطة الانصهار ⁵	Tg الزجاجية	زمن التحلل بالشهور
PGA	230 - 225	40 - 35	12 - 6
LPLA	173	65 - 60	أكبر من 24
DLPLA	عشوائية	60 - 55	16 - 12
PCL	63 - 58	65 - إلى 60	أكبر من 24
PDO	—————	0 إلى 10	12 - 6
PGA-TMC	—————	—————	12 - 6
DLPLG15/85	عشوائى	55 - 50	6 - 5
DLPLG75/25	عشوائى	55 - 50	5 - 4
DLPLG 65/35	عشوائى	50 - 45	4 - 3
DLPLG 50/50	عشوائى	50 - 45	2 - 1

وينبغي توفر الشروط التالية في البوليمر المطلوب استخدامة في المجال الطبي:

يجب أن يكون له خصائص ميكانيكية تتوافق مع الاستخدام المطلوب، وأن يبقى قوياً حتى تبدأ الأنسجة المحيطة به في الشفاء والتعافي/ وألا يسبب أي استجابة سامة أو يسبب التهابات/ وأن يتم تحلله بيولوجياً بعد أداء مهمته بدون أن يترك أي آثار/ وأن يكون سهل التشكيل في الصورة النهائية المطلوب استخدامها/ وسهل التعقيم. وتقوم الخصائص السابقة بالتأثير على أداء البوليمر القابل للتحلل الحيوي بالإضافة إلى اختيار المونومير والمادة البادئة وظروف التصنيع ومدى وجود المواد المضافة، وتؤثر العوامل السابقة بدورها على امتصاص البوليمر للماء، وعلى درجات حرارة الانصهار والانتقال الزجاجي، والوزن الجزيئي، وعلى توزيع الوزن الجزيئي، والمجموعات النهائية، وتتابع التوزيع، وكذلك وجود بقايا من المونومير أو المواد المضافة. وبالإضافة لما سبق فإن العلماء الذين يعملون على البوليمر بمواد قابلة للتحلل الحيوي يجب عليهم تقييم كل هذه المتغيرات بالنسبة لكل تأثير على التحلل الحيوي. ولقد تم تحقيق التحلل الحيوي بالبوليمرات التخليقية ذات الروابط الغير ثابتة مائياً، أما أهم المجموعات الفعالة مع هذه الخصائص فهي الأسترات، الأنهيدريدات، أورثو أسترات، والأميدات. ومن أهم هذه المواد مايلي:

• بولي جليكوليد (polyglycolide (PGA):

البولي جليكوليد هو أبسط بولي أستر أليفاتي خطي، ويتم تحضير مونومير الجليكوليد بالتركيب المزدوج للصيغة الجزيئية dimerization لحامض الجليكوليك، ثم البلمرة بفتح الحلقة لتعطي مواد عالية الوزن الجزيئي مع 1 - 3 % مونومير متبقى.



معادلة تخليق بوليمر بولي جليكوليد (polyglycolide (PGA)

وهذا البوليمر عالي البلورية (45 - 55) ودرجة انصهار (220 - 225م⁵) ودرجة انتقال زجاجي 35 - 40م⁵. ونظراً لدرجة البلورية العالية لذا فهو لا يذوب في معظم المذيبات

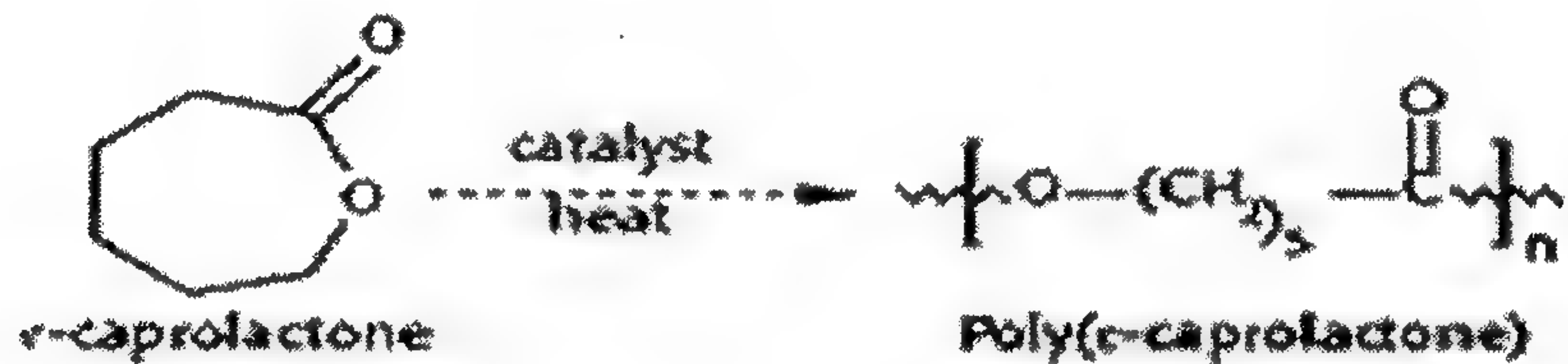
العضوية ، ويستثنى من ذلك المركبات العضوية العالية الفلورية مثل hexafluoroisopr-panol . وتتميز الألياف المصنوعة من PGA بالقوة العالية وعالية الجساءة ويفقد البوليمر قوته بنسبة 100 % بعد مرور 4 اسابيع ويمتص بالكامل في خلال 4 - 6 شهور . ويمكن عمل بلمرة مشتركة للجليكوليد مع مونوميرات أخرى لخفض جساءة الألياف الناتجة .

• بولي لاكتيد (PLA) polylactide :

اللاكتيد هو دايمر حلقى لحامض اللاكتيك الذي يوجد في صورتين من الأيزوميرات البصرية وتتميز بمقاومة عالية للشد وأنخفاض الاستطالة ولها عامل مرونة عالي ، وبالتالي فهي مناسبة جداً في التطبيقات الخاصة بتحمل الأحمال والضغط كما هو الحال في خطوط الالتحام .

• poly(ε-caprolactone) :

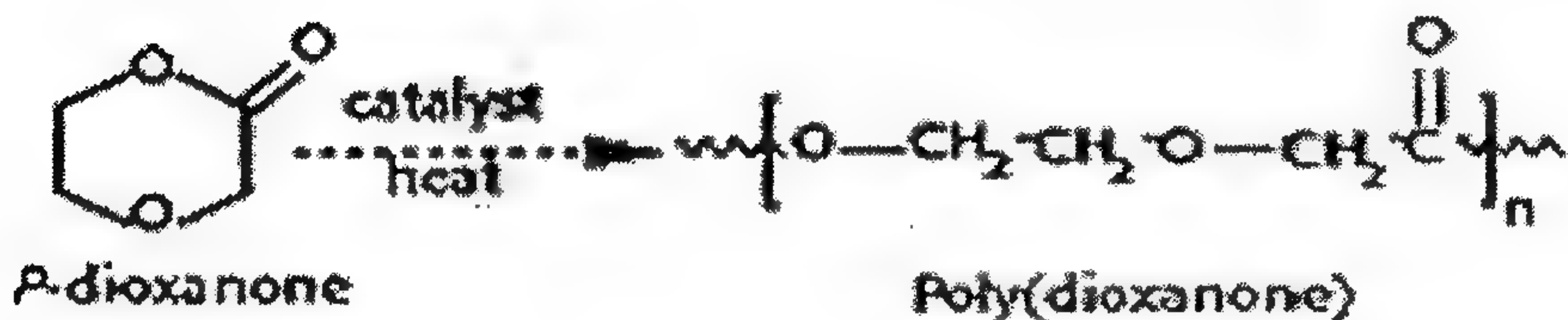
ينتج عن بلمرة فتح الحلقة لمركب poly(ε-caprolactone) بوليمر نصف بلوري تبلغ درجة انصهاره ما بين 59 - 64 م⁵ ، ودرجة انتقال زجاجي - 60 م⁵ .



معادلة عملية تخليق مركب poly(ε-caprolactone) ويتوافق هذا البوليمر مع الأنسجة وهو كثير الاستعمال في أوروبا في خطوط الالتحام .

• poly(dioxanone)(apolyether-ester) :

ينتج البوليمر بلمرة فتح الحلقة لمركب p-dioxanone

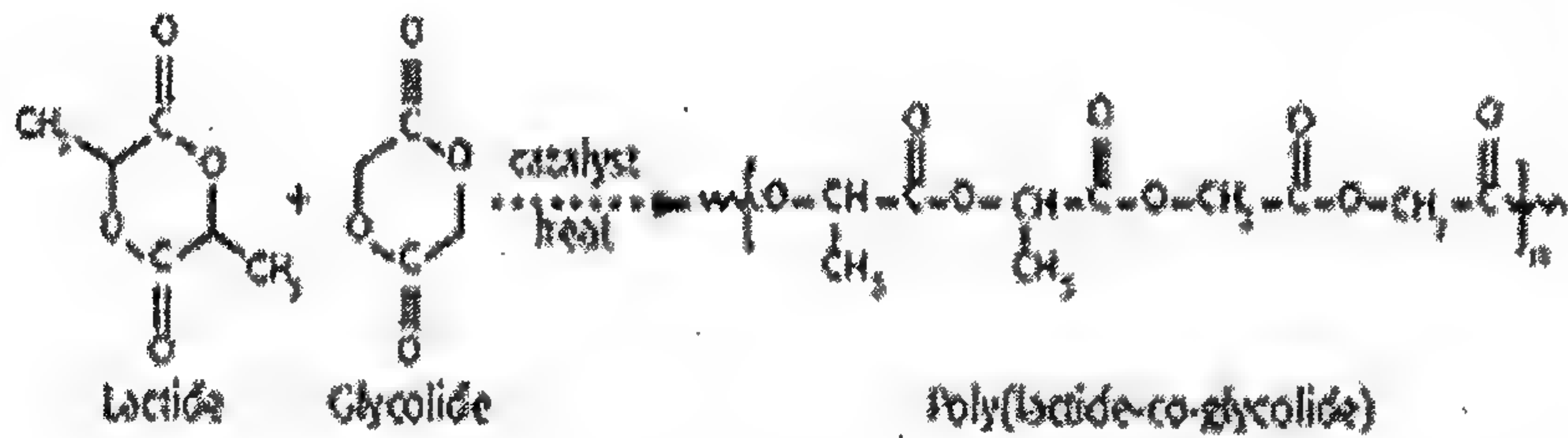


معادلة عملية تخليق مركب poly(dioxanone)(apolyether-ester)

تصل نسبة البلورية في هذا المركب إلى 55 % ودرجة انتقال زجاجي مابين - 10 إلى الصفر. ولا بد من تصنيع البوليمر عند أقل درجة حرارة ممكنة لمنع تحول المادة إلى صورة المونومير. وليس للمركب أى تأثيرات سامة، وتفقد الخيوط 50% من قوتها المبدئية بعد مرور 3 اسابيع وتمتص خلال 6 شهور.

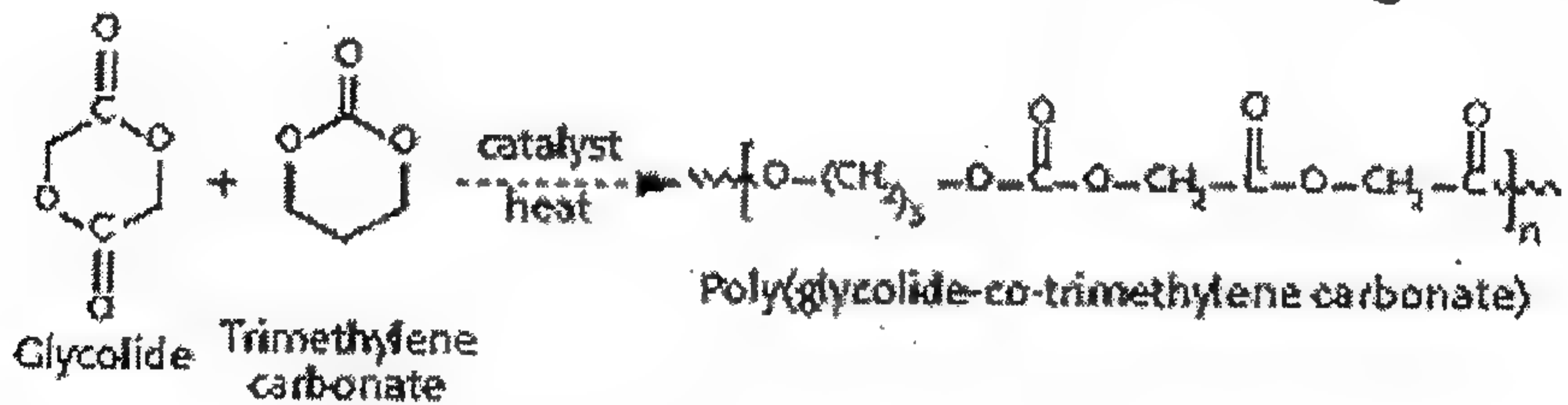
• poly(lactide-co-glycolide)؛

يمكن بإستعمال خصائص البولي جليكوليد وبولي (1 - لاكتيد) كنقطة بادئة أن يتم عمل بلمرة مشتركة للمونوميرين للحصول على توسيع لمدى خصائص الهوموبوليمر كما هو موضح فى المعادلة التالية:



معادلة تخليق مركب . poly(lactide-co-glycolide) ε-caprolactone . وهنا لا توجد علاقة خطية بين تركيب الكوبوليمر والخواص الميكانيكية وتكسير المواد. وعلى سبيل المثال، فإن كوبوليمر يتركب من جليكوليد بنسبة 50 % و dl لاكتيد يتحلل بشكل أسرع من أى من الهوموبوليمر. ويلاحظ ان كوبوليمرات L-lactide مع 25 - 70 % جليكوليد تكون عشوائية نتيجة تمزق أنظام سلسلة البوليمر بالمونومير الآخر. كما أن كوبوليمر يتركب من 90 % جليكوليد و 10 % L-lactide يمكن إمتصاصه فى فترة قدرها 3 - 4 شهور، وهو يحتفظ بقوة لفترة زمنية أطول.

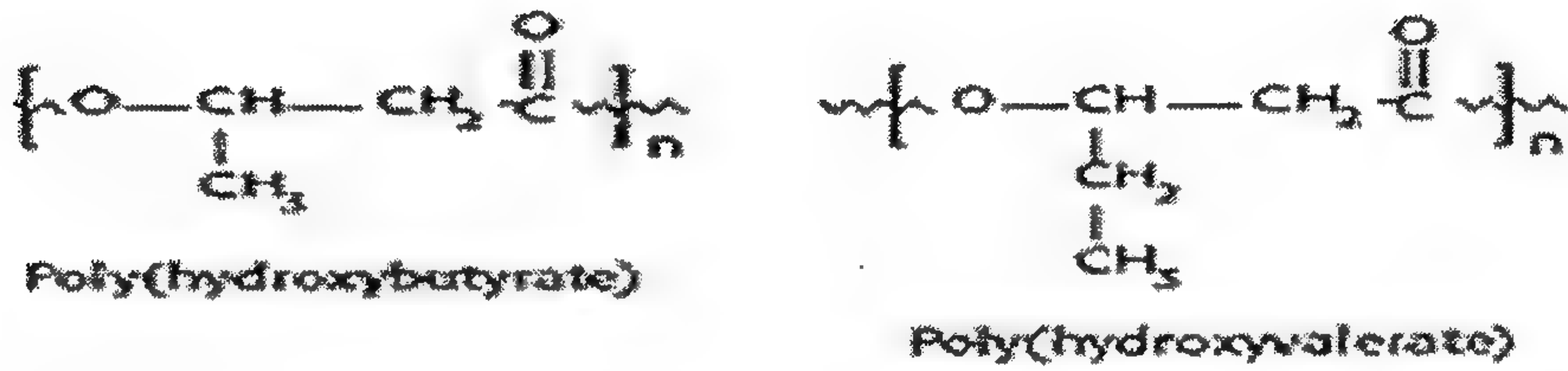
أما كوبوليمرات الجليكوليد مع كربونات تراى ميثيلين (TMC) فتسمى بولى جليكونات، كما هو موضح بالمعادلة التالية:



ويمكن لهذه المادة أن يمتصها الجسم خلال فترة تتراوح مابين 3 - 4 شهور.

بوليمرات أخرى قابلة للتحلل الحيوى وتحت التطوير:

بالإضافة للاستعمالات الطبية يمكن استخدام هذه البوليمرات فى مجال التعبئة والسلع الاستهلاكية الأخرى . وتقوم بعض الشركات بتطوير طرق صناعة هذه البوليمرات لخفض تكلفتها مثل استخدام مجال الهندسة الحيوية للبوليمرات باستخدام الكائنات الحية الدقيقة لإنتاج بولى أسترات تقوم بتخزين الطاقة ، ومن أمثلة هذه المواد بولى هيدروكسى بيوتيرات (PHB) وبولى هيدروكسى فاليرات (PVH) فى شكل كوبوليمرات وقابلة للاستعمال فى المجال الطبى .



التركيب الجزيئى لنوعين من البولى أستر المهندس حيويًا والذي يستلزم وجود انزيمات خاصة للتحلل الحيوى .

وهو موبوليمر PHB بلورى وقصيف ، بينما كوبوليمرات PHB مع PHV تكون أقل بلورية وأكثر مرونة وأسهل فى عملية التشكيل . وتحتاج هذه البوليمرات وجود انزيمات للتحلل الحيوى ولكنها تستطيع أن تتحلل داخل مدى من الظروف البيئية . ويعتقد بعض العلماء أن استعمال عديد الأحماض الأمينية (synthetic poly(amino acids) التخليقية فى الأغراض الطبية الحيوية قد يكون اختياراً مقبولاً نظراً لتوفرها الواسع فى الطبيعة . ولكن من الناحية العملية نجد أن عديد الأحماض الأمينية النقية الغير ذائبة قليلة الاستخدام بسبب بلوريتها العالية والتي تجعلها صعبة التشكيل والتصنيع ، كما ينتج عن ذلك بطء نسبي فى تحللها ، ولكن يمكن عمل بلمرة مشتركة لعديد الأحماض الأمينية لتحويل خصائصها . ويمكن تصنيع البوليمرات المتحللة بيولوجياً بالطرق المعتادة فى تشكيل البلاستيك مثل التشكيل بالحقن ، والتشكيل بالضغط ، والتشكيل بالثق . وينبغى مراعاة إبعاد الرطوبة عن العبوات قبل بدء عملية التصنيع لمنع التحلل المائى ، كما يجب مراعاة جفاف المادة وتجفيفها فى حالة الضرورة قبل التشكيل لاستبعاد الرطوبة . ونظراً لأن معظم البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى يتم تحضيرها بعملية بلمرة فتح الحلقة ، لذا يوجد إتران ديناميكي حرارى للآمام ، أو تفاعل البلمرة والتفاعل

العكسي الذي ينتج عنه تكوين المونومير. وتؤدي درجات حرارة التشكيل العالية إلى تكوين المونومير خلال عملية التشكيل أو البثق. ويعمل الوجود المتزايد للمونوميرات كمادة ملدنة على تغيير الخواص الميكانيكية للمواد، كما يمكن أن تعمل كعامل مساعد يؤدي لتحلل المنتج، ولذا يراعى تصنيع وتشكيل هذه المواد عند أقل درجة حرارة ممكنة.

العوامل التي تسرع من تحلل البوليمر: وجود عامود فقري محب للماء، وجود كثير من المجموعات الطرفية النهائية المحبة للماء، انخفاض نسبة البلورية، وجود مسامية عالية، وصغر حجم المنتج المستخدم. لقد ظل العلماء يبحثون منذ 30 سنة عن مواد بوليمرية جديدة يمكن التخلص منها نهائياً بمجرد الانتهاء من استعمالها ويمكن إعادة تشغيلها بيولوجياً، إلا أن تفكك هذه المواد يمكن أن يعطى نواتج ثانوية غير بريئة. وتقوم عمليات وتطبيقات التحلل الحيوي في الوقت الحاضر على استخدام قياسات تدل على حدوث تغيرات في الوزن الجزيئي، كما يتم الفحص بالميكروسوب الإلكتروني لدراسة مدى حدوث أى تغيرات في الخواص. والحقيقة أن التغيرات المطلوب رصدها صعبة للغاية عندما تكون النواتج الثانوية تسير في أوساط حية معقدة مثل ما يحدث مع المواد التركيبية في البيئة الخارجية، مع ملاحظة أنشطة الكائنات الحية الدقيقة، وقياس كمية الحرارة، وبالتالي إنتاج أو استهلاك مركبات خلال عملية التحلل الحيوي عن طريق التنفس. ويمكن استخدام وإدخال نظائر الهيدروجين الذرية مثل نظير الديوتيريوم (^2H) وكذلك نظير التريتيوم (^3H) داخل جزيء عضوي مع تبادل النظائر الذرية في الحالة الصلبة، وهي طريقة عالية الكفاءة في حالة الأحماض الأمينية وهي تعتمد على تفاعل الديوتيريوم أو غاز التريتيوم على سطح صلب عالي التشبث مخلوط مع عامل مساعد معدني مثل الروديوم، والبالاديوم، والبلاتين، على قاعدة مثل كبريتات الباريوم، أو كربونات الماغنسيوم، أو أكسيد الألومنيوم، أو الفحم. كما تم استعمال حامض اللاكتيك الذي يحتوى على بولى استرات اليفاتية تم تعليمها بذرات ذات نشاط إشعاعي وتم اختبارها داخل حيوانات صغيرة ومراقبة ظهور نواتج ثانوية بعد تشبث المادة في أوساط كبيرة معقدة.

الفصل الثالث والعشرون

البلاستيك الموصل للكهرباء

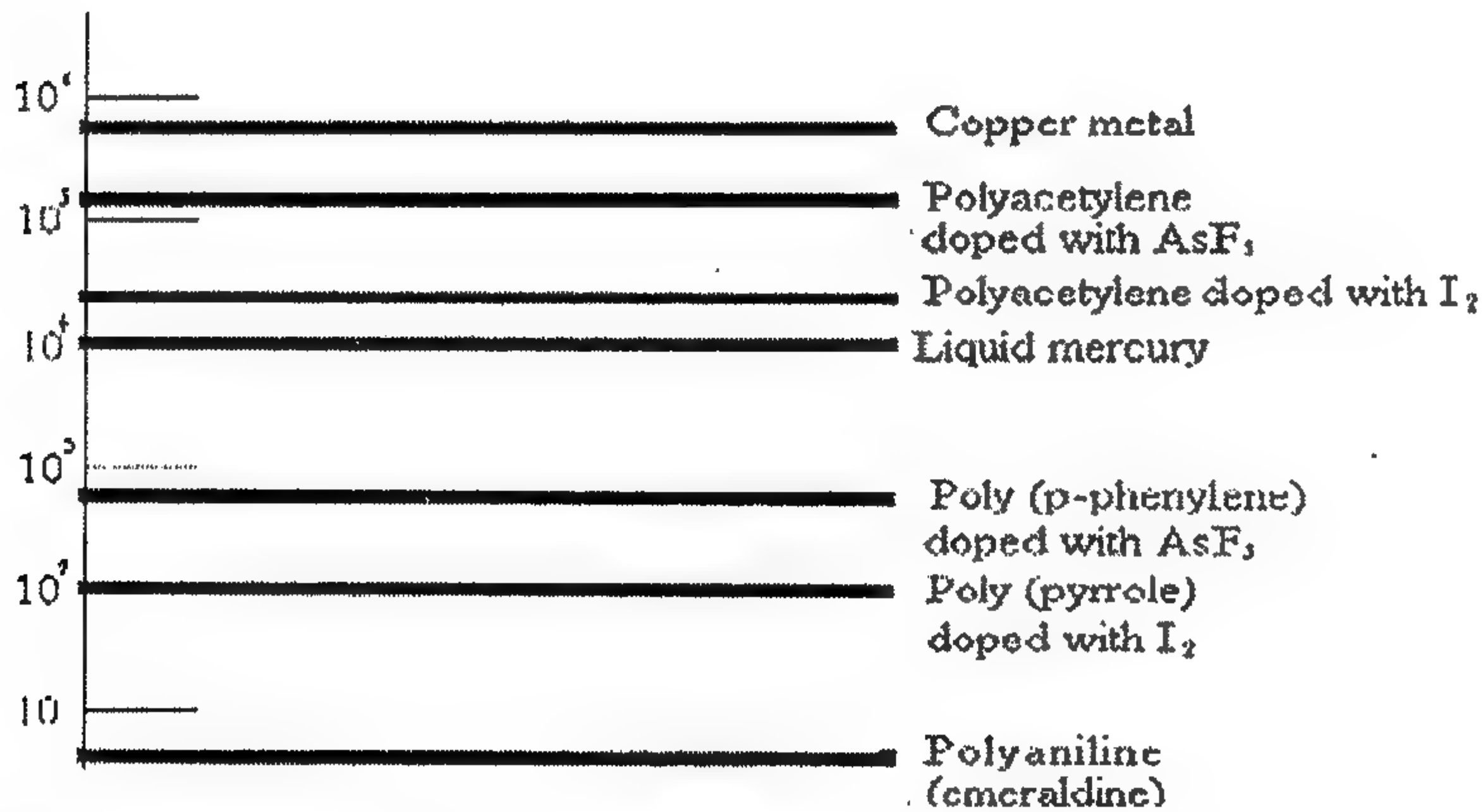
(الثورة العلمية في مجال البلاستيك)

من المعروف أن البوليمرات هي مواد عازلة للكهرباء إلا أن البوليمرات الموصلة هي نوع من البوليمرات الموصلة للكهرباء. ولها استخدامات كثيرة منها الأنف الإلكتروني حيث تلعب البوليمرات الموصلة دور المجسات، فإذا رش عطر ما، يتحسس البوليمر الموصل ويرسل موجات كهرومغناطيسية إلى الأعصاب على أنه أنف طبيعي. والبلاستيك الموصل للكهرباء ما هو إلا نوع من المعادن العضوية والبلاستيك، فحتى عقود قليلة مضت شاع عن البلاستيك أنه مادة عازلة للحرارة وللتوصيلية الكهربائية. هذا الاكتشاف الذي يجمع النقيضين: العزل والتوصيل في مركب واحد سيفتح مجال واسع لتطبيقات واستخدامات متباينة للبلاستيك. ولقد أعلنت الأكاديمية الملكية للعلوم أن الأمريكي ألان هيجر والنيوزيلندي ألان ماكديارميد والياباني هيدكي شيراكاوا فازوا بجائزة نوبل للكيمياء لعام 2000م لتطويرهم وتحويرهم نوعاً من اللدائن المتبلورة لتصبح موصلة جيدة للكهرباء شأنها في ذلك شأن المواد المعدنية الموصلة للكهرباء، الاكتشاف أدى إلى إضافة تحسينات على الأفلام وشاشة التلفزيون وإلى تطوير أجهزة إلكترونية حديثة من عازل إلى موصل. معلوم أن البلاستيك يستخدم عادة كعازل في الأسلاك الكهربائية، لكن العلماء الثلاثة أظهروا أن من الممكن إجراء تحويلات على المادة لتحويلها إلى مادة موصلة للكهرباء. ويتطلب ذلك إنتاج جزيئة تحمل بصورة متبادلة أواصر مفردة ومزدوجة في ذرات الكربون التي تشكل عمودها الرئيسي، مما يعني إزالة الإلكترونات في عملية التأكسد، أو إضافتها في عملية الاختزال. وينتج عن عملية إزالة وإضافة الإلكترونات تحول البلاستيك إلى مادة موصلة للتيار الكهربائي. ووجد الاكتشاف تطبيقات في غاية الأهمية خصوصاً في مجال تطوير الأفلام الفوتوغرافية وتصنيع المرشحات الواقية من الأشعة الكهرومغناطيسية التي توضع على شاشات الكمبيوتر، إضافة إلى تصنيع نوافذ بإمكانها منع دخول أشعة الشمس الضارة. ومن التطبيقات المهمة الأخرى أيضاً إنتاج الخلايا المولدة للطاقة الشمسية وتصنيع شاشات تلفزيون أفضل وتطوير الهواتف المحمولة.

ويقول بيان الأكاديمية السويدية، مانحة الجائزة، إن هذا الاكتشاف قد يستخدم في الصناعة الإلكترونية لتحسين أداء أجهزة الكمبيوتر واختصار أحجامها، إلى درجة تركيبها في ساعاتنا اليدوية بدلاً حملها في حقائب. كما بينوا أن أكسدة البولي أسيتيلين بالكلور أو البروم أو اليود سيجعله عالي التوصيلية الكهربائية مما كان في الأصل. فما أهمية هذا الاكتشاف؟ تبرز أهمية هذا الاكتشاف في تغيير مفهومنا عن البلاستيك المعروف بأنه عازل للكهرباء وغير موصل لها، ولذلك جرت العادة في استخدام كعازل للأدوات والأجهزة الموصلة للكهرباء، ولكن هؤلاء العلماء طوروا في أواخر السبعينيات بوليمرات موصلة للكهرباء لتصبح مجال بحث مهم لخبراء الكيمياء والفيزياء. هذه المعجزة تمت في أول الأمر باستخدام بوليمر عديم الفائدة التطبيقية يسمى بولي أسيتيلين Polyacetylene وعن طريق التحكم في ظروف بلمرته تم التحكم في التواجد الفراغي للروابط الكيميائية المزدوجة لتصبح في الوضع cis بدلاً من الوضع trans وبهذا أمكن للبولمر الجديد أن ينقل التيار الكهربائي. هذه المناورة الكيميائية البسيطة مكنت من تطبيقات صناعية كانت تعد ضرب من الخيال مثل إنتاج بطاريات بلاستيكية خفيفة الوزن بدلاً عن تلك المعدنية الثقيلة الوزن. وبهذا جعلت هذه البطاريات المطورة والخفيفة الهواتف النقالة حقيقة ماثلة للعيان. وهذا النوع من البلاستيك يدخل كذلك في أفلام التصوير، وفي عوازل شاشات الكمبيوتر، وفي تصنيع الخلايا الشمسية وشاشات التليفونات الصغيرة وفي تصنيع شريحة الاتصال للهواتف النقالة، وهي كذلك أساس عمل بطاقات الصرف البنكية وما يشابهها من البطاقات الشخصية. يستخدم هذا البلاستيك كذلك في صناعة أشباه الموصلات عصب أجهزة الحاسب الآلية الحديثه، كما يستخدم أيضاً في بعض أجهزة إصدار أشعة الليزر. وبهذه التقنية الفريدة أمكن إنتاج ما يعرف بنوافذ المباني الذكية Windows Smart المكونة من زجاج مغطى بطبقة بلاستيكية خاصة تغير من شفافيتها عند مرور تيار كهربائي، لذا فإن هذه النوافذ في الأيام المشمسة تكون داكنة اللون مما يساعد على تقليل أشعة الشمس والحرارة. كما هو معلوم فإن وصف الذكاء ليس محصوراً على النوافذ المشرعة ولكن أكثر ارتباطاً بإنتاج الأسلحة الذكية والقنابل والصواريخ الذكية والطائرات الخفية مثل طائرة الشبح Stealth المكسوة بنوع خاص من هذه البوليمرات يمكنه إمتصاص موجات الميكروويف الصادرة عن الرادار وبهذا يصعب رصد وإكتشاف هذه الطائرة. إن إكتشاف هذا النوع من البلاستيك الموصل للكهرباء مكن من إكتشاف أنواع أخرى لا تقل غرابة

مثل البلاستيك المشع للضوء عند مرور التيار الكهربى، وكذلك إنتاج المغناطيس البلاستيكى الذى بإمكانه توليد مجال مغناطيسى فى حالة توليد شعاع ليزر عند طول موجة معين على نوع خاص من البوليمرات. كما فتح هذا الأكتشاف أفقاً واعدة لتطبيق هذه الظاهرة فى العديد من مجالات العلم والتكنولوجيا المختلفة مثل استخدام هذه المواد فى تصنيع الصمام الثنائى الباعث للضوء LED بدلاً من أشباه الموصلات، أو استعمال البولى إيثيلين المحور كمضاد للكهربية فى السجاد والمستخدم فى تغليف أرضية المسارح ودور السينما، واستخدامها فى شاشات الكومبيوتر لحماية المشاهد من الأشعاع الكهرومغناطيسى، بالإضافة إلى استعمال هذه المواد فى تصنيع الخلايا الشمسية والهواتف النقالة وشاشات التليفزيون.

إن هذه التطبيقات وغيرها تؤكد على أن هذا الأكتشاف يضاهى من حيث أهمية العلمية والتكنولوجية أكتشاف وتصنيع الليزر، أو أكتشاف ظاهرة التوصيل الفائق، أو استخدام أشباه الموصلات فى الصناعات الألكترونية. سوف نحاول فى السطور التالية إلقاء الضوء على الأساس النظرى لتفسير هذه الظاهرة وأفاق تطوير البوليمرات الموصلة وتطبيقاتها الواعدة فى ميادين العلم والتكنولوجيا. و عملية أكسدة البولى أستيلين باستعمال بخار الكروم أو البروم أو اليود لجعل أغشية عالية التوصيل الكهربى تسمى التطعيم على غرار التطعيم الذى يجرى لأشباه الموصلات.

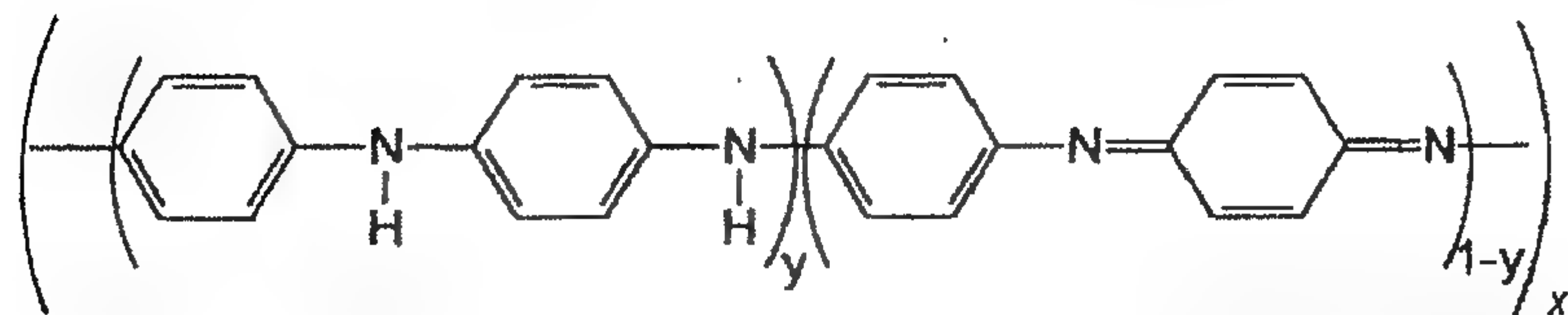
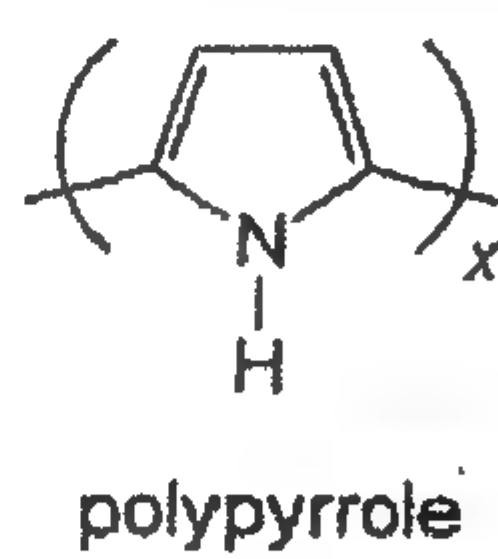
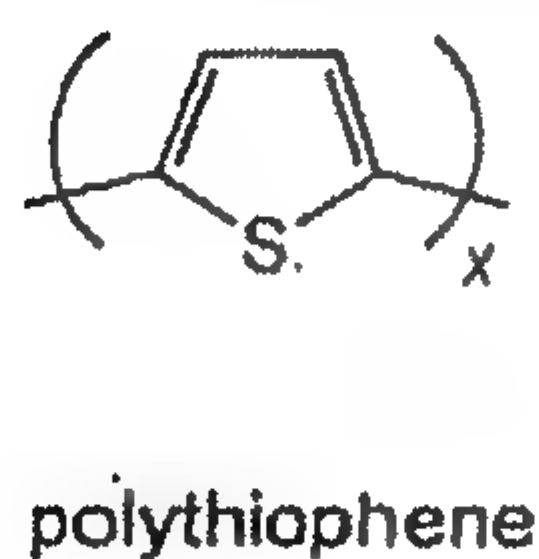
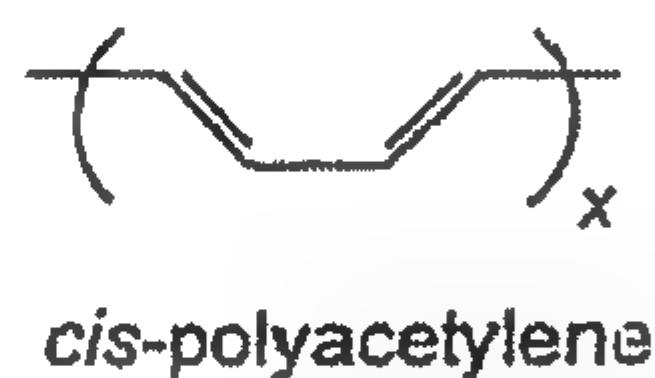
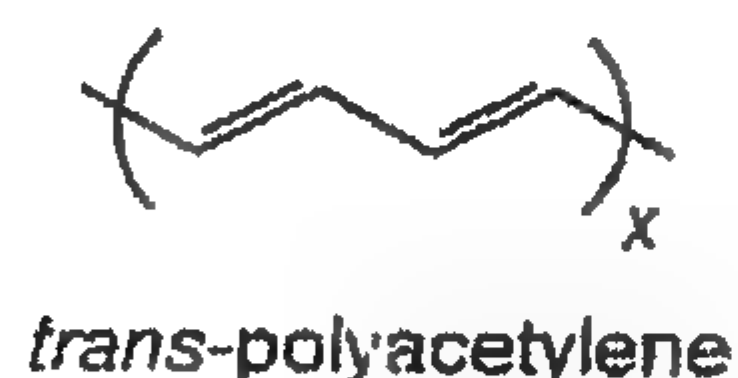


شكل (162) سلم لوغارىتمى للتوصيلية الكهربائية لعدد من البوليمرات مقارنة مع بعض المعادن.

إن الصفة الأساسية للبوليمرات الموصلة هى وجود الروابط الثنائية المقترنة -conj-gated فى تركيبها بحيث أن الروابط بين الكربون تتعاقب بين المفردة والمزدوجة. وتحتوى

كل رابطة مزدوجة على رابطة كيميائية قوية تسمى رابطة σ بالإضافة إلى رابطة أضعف تسمى رابطة باي (π). وعلى أية حال فإن وجود الروابط المقترنة ليس كافياً وحدة لأن تصبح المادة البوليمرية موصلة كهربياً بل إن ذلك يتطلب حقن حاملات شحنة على شكل إلكترونات أو فجوات وهذا ما تحققة عملية التطعيم. وتستعمل البوليمرات الموصلة اليوم في عدد كبير من التطبيقات مثل مانعات التآكل والمكثفات المدمجة compact capacitors والمقاومات الكهرومغناطيسية في الحاسبات الألكترونية وفي النواقد الذكية التي لها قابلية التحكم في مقدار الضوء المسموح له بالنفاذ، كما تدخل في صناعة الترانزستورات والصمامات الثنائية الباعثة للضوء، والليزرات المستعملة في شاشات التليفزيون المستوية والخلايا الشمسية. ومما يعزز التطبيقات المتنامية للبوليمرات الموصلة وأفاقها المستقبلية رخص ثمنها وسهولة تصنيعها بالأشكال المطلوبة.

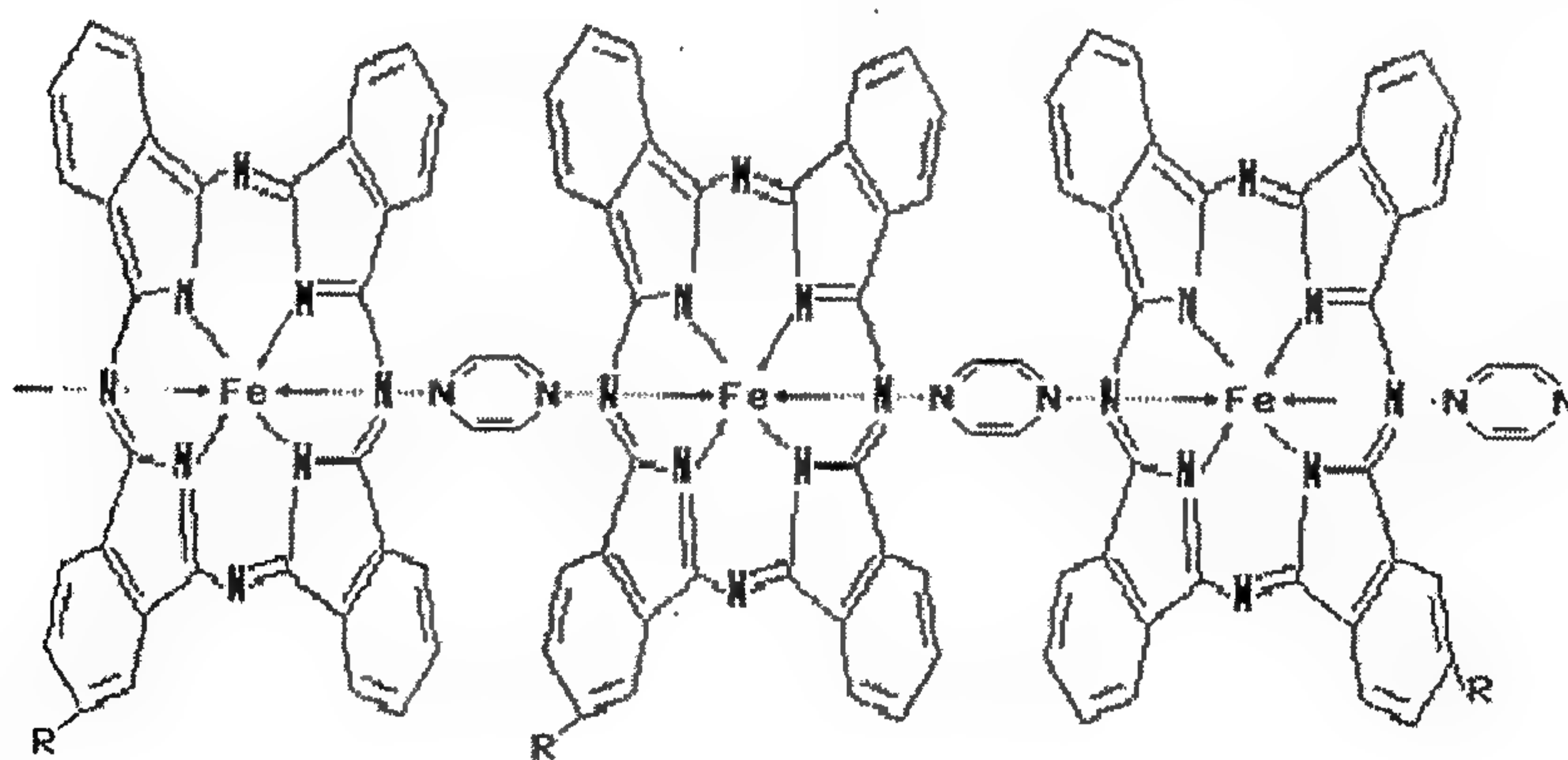
قصة اكتشاف البوليمرات الموصلة: تعود بداية اكتشاف البوليمرات الموصلة إلى العالم ليثي الأنجليزي الأصل حيث تمكن من خلال الأكسدة الأنودية للأنيلين في حامض الكبريتيك من الحصول على مادة موصلة جزئياً هي البولي أنيلين.



polyaniline: leucoemeraldine ($y = 1$), emeraldine ($y = 0.5$), and pernigraniline ($y = 0$)

تركيب البولي أنيلين .

وفي بداية السبعينيات من القرن الماضي وجد أن المادة البوليمرية غير العضوية (SN)X تصبح فائقة التوصيل في درجات الحرارة المنخفضة. وقد عرف عن عدد من المركبات العضوية الموصلة أنها تصبح فائقة التوصيل في درجات الحرارة المنخفضة وهي تشابة تلك التي أكتشفها جروم من فرنسا وبجكارد من الدانمارك. وعلى أية حال فإن البولي أسيتيلين هي المادة البوليمرية الموصلة التي فتحت أفقاً رحبة في هذا المضمار من البحث العلمي. وقد تم تحضير البولي أسيتيلين عام 1958م بواسطة العالم ناتا وجماعة بيلمرية الأسيتيلين في الهكسان $\text{Et}_3\text{Al}/(\text{TiOPr})_4$ كمادة محفزة، وكانت المادة الناتجة عالية التبلور وذات تركيب منتظم كما كانت سوداء اللون وحساسة للهواء وغير قابلة للانصهار والذوبان. وقد حاول ماكديار تحويل طريقة تحضير البولي أسيتيلين بمعاملة باليود لتحضير أغشية البولي أسيتيلين. كما لاحظ شيراكاوا وايكدا أن معاملة أغشية البولي أسيتيلين الفضية بالبروم أو الكلور يقلل من نفاذيتها للأشعة تحت الحمراء دون تغيير اللون، مما يشير إلى زيادة التوصيلية الكهربائية. كما تمكن شيراكاوا من السيطرة على نسبة روابط السيس-ترانس المزدوجة بواسطة الأكسدة باليود التي تؤدي إلى الحصول على بولي أسيتيلين خال من العيوب وله درجة عالية من التوجيه. ومنذ بداية الثمانينيات من القرن الماضي درست بوليمرات موصلة أخرى تتضمن البولي بايرونول وبولي ثايوفين وبولي فنيلاينيلين وبولي أنيلين. ويبقى البولي أسيتيلين هو المادة البوليمرية الموصلة الأكثر تبلوراً لسهولة تأكسده بالأوكسجين في الهواء وهو حساس للرطوبة. في حين يمتاز كل من البولي بايرونول والبولي ثايوفين بإمكانية تصنيعها بالهيئة المطعنة، كما أنها أكثر استقراراً في الهواء.



شكل (163) مخطط لبوليمر موصل

تطبيقات البوليمرات الموصلة:

إن أهم ما يميز استعمال البوليمرات الموصلة هو إنخفاض التكلفة مع ملاحظة أن المواد التالية قد دخلت بالفعل مجال التطبيق التجارى:

1 - البولى انيلين المطعم: يستخدم كموصل كهربائى ولتدريع وحماية الدوائر الالكترونية من الأشعة الكهرومغناطيسية، كما يصنع كمادة مانعة للتآكل.

2 - بولى (إيثيلين دايوكسى ثايوفين): يطعم بحامض بولى ستيرين الكبريتى - polystyrene sulfonic acid ليصبح مادة طلاء مضادة للكهربية الأستاتيكية، كما يستعمل فى الأجهزة البوليمرية الباعثة للضوء.

3 - مشتقات بولى (فنيلىن فينيليدين) (poly(phenylene vinylidene)): تستعمل فى وسائل العرض فى أجهزة الهاتف الجوال.

4 - مشتقات بولى (داى الكيل فلورين) (poly(dialkylfluorine)): تستعمل كطبقات باعثة للضوء فى أجهزة العرض الفيديوى الملون.

5 - مشتقات بولى (ثايوفين): تعد من المواد الواعدة فى تصنيع ترانزستورات تأثير المجال، كما تستخدم فى تعليم البضائع لتسجيل أسعارها فى محلات التسوق.

6 - بولى بايرونول: أختير كطلاء لامتصاص الأشعة المايكروية وخاصة فى الطائرات الأمريكية القاذفة المسماة بالشبح التى لا يمكن أكتشافها بالرادار، كما تستخدم كطبقات رقيقة فى أجهزة التحسس المختلفة.

البلاستيك المضئ: اكتشف العلماء مادة بلاستيكية جديدة مصنوعة من مادة بى.بى.

فى بولى فنيلىن فنلدين تسمى البوليمرات المضئية، والتى تعطى أشعاعات واضحة للعيان عند مرور تيار كهربى فيها، ويمكن تحويل مادة البوليمر إلى طبقات خفيفة جداً مما يجعلها ذات استخدامات متعددة مثل صناعة شاشات التليفزيون أو الكومبيوتر ويمكن طيها وحملها فى حقيبة يدوية، أو فى صناعة هواتف نقالة رخيصة الثمن، وعند شحن الملابس المصنوعة من هذه المادة بالطاقة الكهربائية عن طريق توصيلة خاصة تتحول إلى ما يشبه شاشة عرض سينمائية. كما طور العلماء مرآة عجيبة مصنوعة من طبقات رقيقة من هذه المادة البلاستيكية الجديدة حيث يقولون أنها أكثر من المرايا العادية إضاءة وأنعكاساً. ويعتقد العلماء أن للمرايا الجديدة قابلية عكس موجات ضوئية مكبرة جداً تصل إلى 99 % من الضوء الذى يرتطم

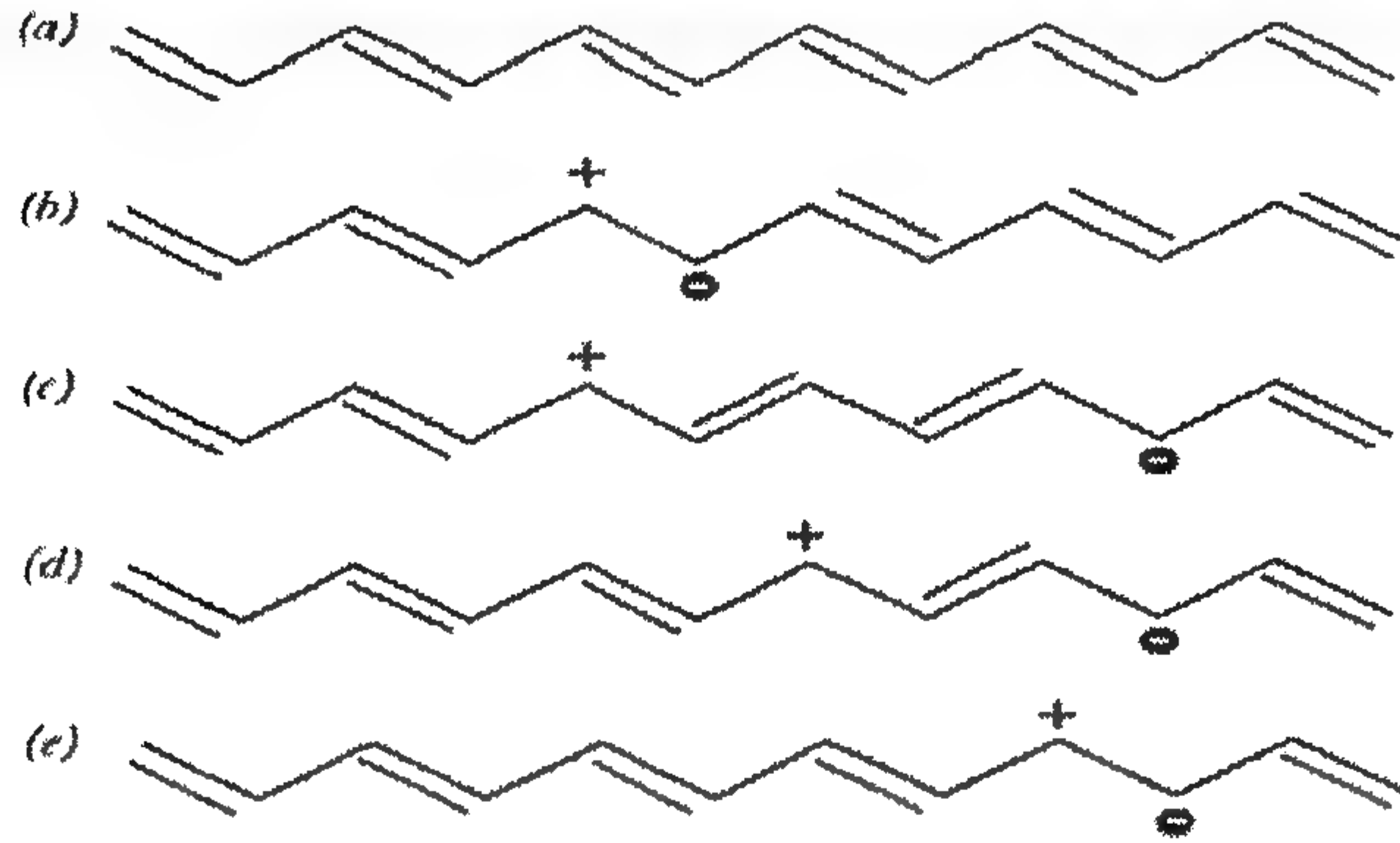
بها ، كما يمكن لهذه المادة الجديدة التى تدخل فى صناعة المرايا أن تحسن من أداء العديد من الأجهزة مثل شاشات الكومبيوتر وتطور أنواعاً جديدة من مركبات التجميل والزينة .

تحضير ودراسة بوليمرات عضوية فلزية جديدة موصلة كهربياً :

قام أحد الباحثين بتحضير متعددات السيلينيوم ثنائية الامين العطرية من تفاعل العطريات ثنائية الامين مع ثاني أكسيد السيلينيوم فى كحول إيثيلى عالى النقاوة فى درجة الغليان . ثنائيات الامين التى استخدمت هى : 1،4 - فينيلين - ثنائى الامين ، 4،4 - ثيو - ثنائى الأنيلين ، 1،1 - ثنائى الفينيلين - 4،4 - ثنائى الامين ، 4،4 - ثنائى - ثيو - ثنائى الأنيلين . ثم درست خواص النواتج البوليمرية الأربعة من خلال تحليل العناصر ، الأطياف الالكترونية ، أطيف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الرنين النووى المغناطيسى للبروتون ، ثم قيست الأطياف الالكترونية للمنتجات البوليمرية قبل وبعد تطعيمها (doping) وقورنت بدقة فيما بينها . عينت وقورنت تغيرات التوصيل الكهربى للتيار المستمر للمركبات الناتجة ، قبل التطعيم (10 %) وبعده ، وقبل التخميص (annealing) لمدة 24 ساعة عند 100 درجة مئوية وبعده ، بالحرارة فى المدى 300 - 500 درجة مئوية . تم تطعيم النواتج باليود بنسب مختلفة لدراسة تأثير التطعيم على التوصيل الكهربى للتيار المستمر . ضوعفت نسبة اليود من 2،5 % إلى 5 ثم 10 حتى 20 وزناً % حتى تم التوصل إلى أحسن النسب التى تعطى أفضل توصيل كهربى ممكن فى درجات الحرارة العالية والمنخفضة على السواء ، وهو 10 % . استخدم بعد ذلك عدد من المطعومات بالخلط بنسبة وزنية 10 % بالإضافة إلى اليود هى كلوريد الحديدىك ، كلوريد الخارصين ، فوق كلورات الصوديوم وكبريتات النحاس . استخدم نوع آخر من التطعيم ، سمى التطعيم الكيمائى ، تم فيه إضافة أوزان متساوية من الناتج والمطعم ثم غلى المزيج فى الكحول الايثيلى لمدة عشرين دقيقة جرى بعده ترشيحه وغسله عدة مرات للتخلص من الكمية التى لم تتفاعل من المطعم ، ثم جفف ودرست خواصه الكهربائية . تم تفسير نواتج التوصيل الكهربى فى الحالتين . لوحظ ارتفاع فى التوصيل الكهربى فى درجة حرارة الغرفة خاصة فى حالة التطعيم الكيمائى باليود . ارتفع التوصيل الكهربى فى بعض العينات إلى 10 - 7 سيمنز للسنتيمتر فى درجة حرارة الغرفة وهو توصيل كهربى أعلى من أشباه الموصلات وداخل حدود التوصيل الكهربى المنخفض . ويعزى سلوك المركبات الكهربى مع اليود بتكون

تبادل شحنات بينهما . تم تتبع تبادل الشحنات في الأطياف الالكترونية بدقة حيث ظهر نقصان في طاقة امتصاص حزمة $\pi - \pi^*$ وزيادة في طاقة امتصاص الحزمة $\pi n^* - \pi$ في جميع الحالات التي درست .

تفسير ظاهرة البوليمرات الموصلة للكهرباء: تعزى التوصيلية الكهربائية العالية في المعادن إلى تواجد كثافة عالية من الإلكترونات الضعيفة الارتباط بالذرات، ويمكن لهذه الإلكترونات الحرة أن تتحرك بسهولة من ذرة إلى أخرى تحت تأثير المجال الكهربى المسلط مما يسبب مرور تيار كهربى . وبصورة عامة فإن التوصيلية الكهربائية للمواد تتحدد اعتماداً على قيمة فجوة الطاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، ففي المعادن تكون هذه الفجوة ذات قيمة قريبة من الصفر وبهذا فإن مجالاً كهربائياً ضعيفاً يكون كافياً لجعل الإلكترونات تتحرك مولدة تياراً كهربياً، أما في أشباه الموصلات فإن قيمة فجوة الطاقة تكون بحدود واحد إلكترون فولت وبذلك يمكن بتأثير التهييج الحرارى، أو بالتطعيم الحصول على إلكترونات حرة في حزمة التوصيل، وفجوات متحركة في حزمة التكافؤ، تسهم في التوصيل الكهربى . ولكن قيمة فجوة الطاقة في العوازل تبلغ أكبر من 6 إلكترون فولت ولذلك يصبح من العسير جداً نقل إلكترونات إلى حزمة التوصيل، ولهذا يكون التوصيل الكهربى في هذه الحالة ضعيفاً جداً. أما آلية التوصيل الكهربى في البوليمرات الموصلة فإنها تتحقق بشرطين هما: وجود الروابط الثنائية المقترنة وإجراء عملية التطعيم . ودور التطعيم هنا هو إما إزالة أو إضافة إلكترونات إلى البوليمر . على سبيل المثال فإن اليود I_2 عند إضافته لبوليمر يكتسب إلكترونات ليتحول إلى أيون I_3^+ فإذا أزيل الكترون من قمة حزمة التكافؤ لبوليمر مثل البولى أسيتيلين فإن الفجوة المتولدة لن تكون لها حرية الحركة بشكل تام كما هو متوقع من نظرية الحزم الكلاسيكية، أما إذا أزيل الكترون من ذرة كربون فإن أيوناً موجباً يسمى بولارون polaron سوف يتولد ويكون لهذا الأيون حركية عالية في سلسلة البولى أسيتيلين مما يسبب نقل الشحنة كما هو موضح بالشكل التالى ويتطلب ذلك درجة تطعيم عالية .



شكل (164)

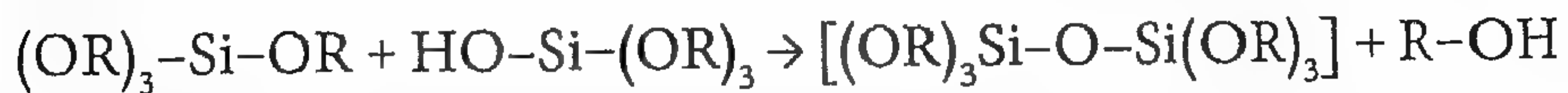
الجذر الحر الموجب أو البولارون المتكون من إزالة إلكترون واحد من ذرة كربون مع بيان لحركة هذا البولارون.

عمليات ترسيب المحاليل الكيميائية وعلاقتها بالبلاستيك الموصل للكهرباء؛

تعرف عملية تكوين الجل- المحلول بعملية ترسيب المحلول الكيميائية، وهي عملية تكنولوجية تستخدم على نطاق واسع في مجال علم المواد وهندسة السيراميك، وهي تستخدم غالباً لإنتاج مركبات مثل الأكاسيد المعدنية بدءاً من محلول كيميائي يعمل كأساس لشبكة بوليمرية متكاملة. وتقوم الكوكسيدات المعادن الناتجة وكلوريدات المعادن بالعديد من تفاعلات التحلل، وتفاعلات التكثيف المتعدد. وخلال الخطوات الكيميائية فإن المحلول يتحول وبشكل تدريجي إلى تكوين نظام ثنائي الطور مشابه للجل يحتوى على كل من طور السائل والطور الصلب معطياً شكل شبكة بوليمرية مستمرة. وفي حالة المواد الغروانية فإن حجم الجسيمات (أو كثافة الجسيمات) تكون قليلة لدرجة أن كمية مقبولة من السائل يلزم إزالتها بشكل مبدئي حتى تتضح خواص الجل. ويتم ذلك من خلال العديد من الطرق، وأبسط هذه الطرق هي السماح بوجود وقت كاف لحدوث الترسيب ثم صب السائل المتبقى. كما يمكن استعمال طريقة الطرد المركزي للأسراع من عملية فصل الطور. ويستلزم إزالة السائل المتبقى (المذيب) في عملية تجفيف والتي يصاحبها قدر محسوس من الانكماش وزيادة الكثافة. ويعتمد المعدل الذي يتم من خلاله إزالة المذيب على توزيع المسام في الجل. ثم يتم بعد ذلك إجراء معالجة حرارية (حرق) بصفة ضرورية للحصول على التكثيف العديد. ولتعجيل الخواص الميكانيكية والثبات التركيبي بعد تكبير حجم الجزيئات. وتمتاز العملية بأنها تتم عبر درجات حرارة غير مرتفعة. ويمكن

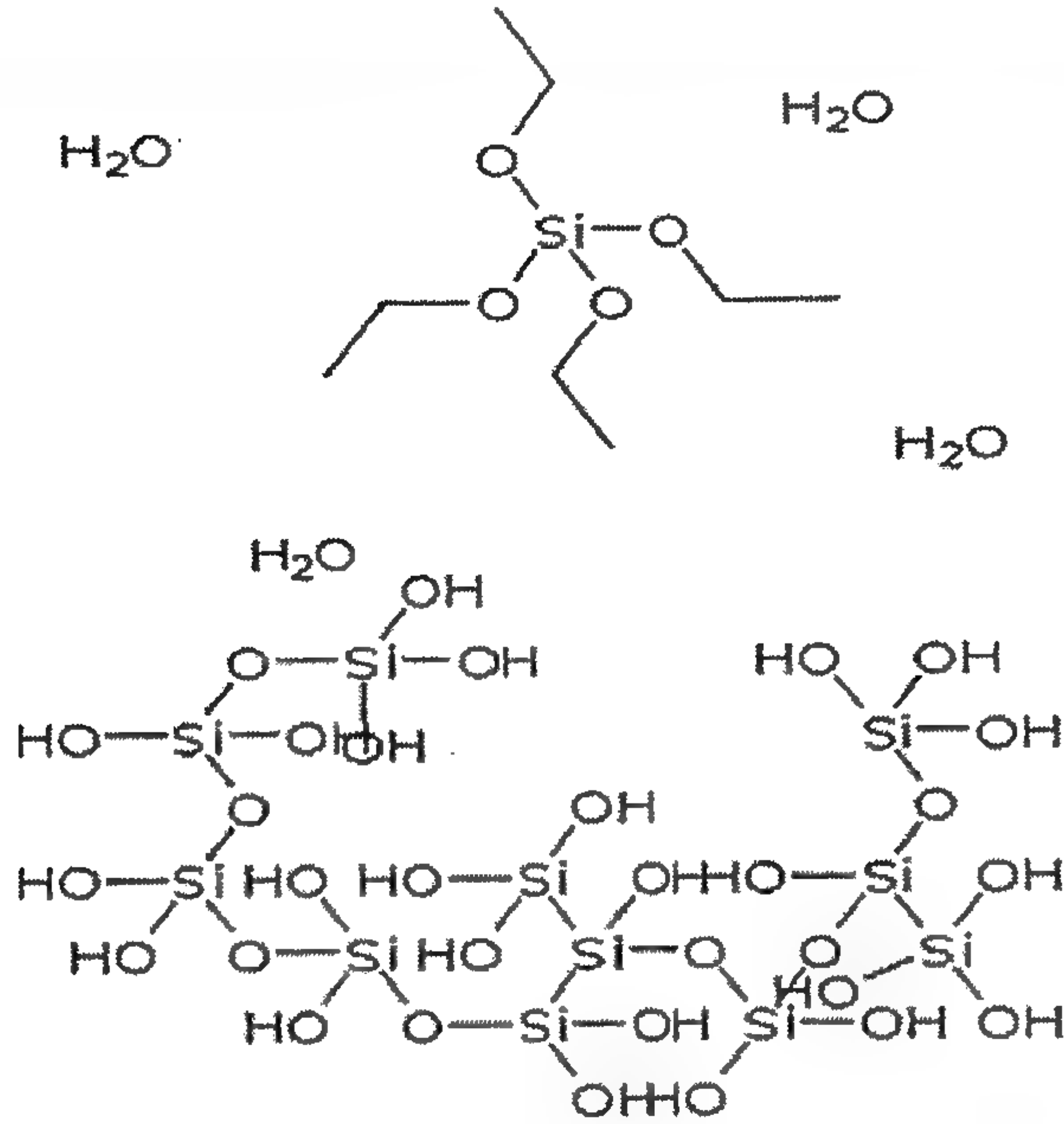
ترسيب الجل على أرضية خاصة للحصول على الفيلم (بالتغطية العميقة أو الطلاء المغزلي) ثم يتم سباكتة في الشكل المرغوب (ألياف، زجاجيات، سيراميك، أغشية، إيروسولات) ثم تستخدم لتخليق أنواع من البودرة (على سبيل المثال، كريات مستديرة دقيقة). وهذه التقنية رخيصة وغير مكلفة ولا يحتاج إلا لدرجة حرارة حرارة منخفضة. ويمكن إدخال صبغات عضوية وعناصر أرضية نادرة إلى السائل ويمكن تشتيتها في المنتج النهائي. وتستخدم هذه التقنية في إنتاج السيراميك وكذلك في إنتاج أفلام رقيقة من أكاسيد المعادن، والتي تستخدم في العديد من الأغراض الصناعية مثل الصناعات البصرية والألكترونيات ومجالات الفضاء، كما أن المركبات المشتقة من الجل تستخدم في تطبيقات دقيقة مثل الأنطلاق الدقيق للدواء والمركبات النشطة، والحساسات البيولوجية، وتكنولوجيا عمليات الفصل الغشائي (الكروماتوجرافي). ولقد بدأ الاهتمام بعملية تكوين الجل- السائل في منتصف الثمانينيات من القرن الماضي بملاحظة تحت ظروف حامضية مع تكوين مركب (TEOS) tetraethyl orthosilicate تحلل ثنائي أوكسيد السليكون في صورة الياف. وأهم المواد المستخدمة هنا هي ألكوكسيدات المعادن وكلوريداتها، وهذه المركبات ذات أهمية خاصة في عملية تصنيع البلاستيك الموصل للكهرباء. ويحدث تحت بعض الظروف الكيميائية (وخصوصاً في تكوين الجل بالعامل المساعد الحامضي) أن القوى البين جزيئية تعمل على تجمع الجزيئات وتكتلها مما ينشأ عنة نموها مع تكوين شبكة بوليمرية منخفضة الكثافة، ذات خصائص فيزيائية مميزة تستغل في تصنيع الزجاج والسيراميك العالي الأداء.

عملية البلمرة: وألكوكسيدات المعادن عبارة عن أفراد من عائلة المركبات العضوية المعدنية والتي تمتلك فيها المركبات العضوية ذرة معدنية واحدة أو أكثر في الجزيء. ويلاحظ أن ألكوكسيدات المعادن تشابة الكحولات مع ذرة معدنية (R-O-M) alkoxides



كما تستخدم هذه البوليمرات في صناعة الطلاءات الواقية، وصناعة ألياف وأفلام

رقيقة.



أفاق واعدة للبוליمرات الموصلة: بالإضافة إلى ماذكر من التطبيقات التجارية فإن هناك الكثير من التطبيقات للبولىمرات الموصلة التى تجرى عليها الأبحاث والتي ينتظر منها أن تحدث قفزات نوعية فى التكنولوجيا المعاصرة ومن أهمها:

1 - بطلاء مادة عازلة رقيقة من بوليمر موصل فإنه يمكن منع تكون الكهرباء الساكنة التى قد تسبب أضراراً بليغة، ففي صناعة أجهزة الكمبيوتر يؤدي تفريغ الشحنة الفجائي للكهرباء الساكنة إلى تدمير الدوائر الإلكترونية الدقيقة وخاصة الدوائر المتكاملة الحديثة.

2 - كثيراً من الأجهزة الكهربائية وخاصة أجهزة الكمبيوتر تولد إشعاعاً كهرومغناطيسياً ضمن مدى الترددات الراديوية والميكروية عادة. وهذه يمكن أن تؤثر على الأجهزة الكهربائية المجاورة. إن الأغلفة البلاستيكية المستخدمة فى هذه الأجهزة تكون شفافة لهذه الأشعة الكهرومغناطيسية، ولكن بطلاء هذه الأغلفة من الداخل بمادة بوليمرية موصلة فإنه يمكن إمتصاص هذه الأشعة. وتمتاز البولىمرات الموصلة المستعملة فى هذه الحالة بجودة التصاقها وتمددتها الحرارى بنفس النسبة للأغلفة البلاستيكية وبإمكانية تصنيعها بأى سمك مطلوب.

3 - فى كثير من التطبيقات الألكترونية التى سيعمل فيها النحاس كتوصيلات كهربائية فإن عملية التصنيع معقدة ومكلفة، بالإضافة إلى كون النحاس ضعيف الالتصاق بألواح الدوائر الألكترونية، ولهذا يمكن أن تستعمل اللدائن الموصلة كبدايل مناسبة لهذه الأغراض.

4 - بسبب الموائمة البيولوجية لبعض البوليمرات فإنها تستعمل لنقل إشارات كهربائية ضعيفة خلال جسم الإنسان، أى أنها تعمل كأعصاب صناعية. وهناك طموح لمحاكاة المخ البشرى بهذا الأسلوب، إلا أن هذه العملية غير واقعية فى الوقت الحالى.

5 - نظراً للأهمية القصوى لخفة الوزن فى الطائرات وسفن الفضاء فإن البوليمرات الموصلة تستعمل كتوصيلات كهربائية بدلاً من المعادن حيث أن كثافة البوليمرات تساوى عشر كثافة المعادن تقريباً.

6 - يمكن أستعمال البوليمرات الموصلة فى الدوائر المنطقية وبزمن غلق وفتح صغير جداً فى حدود 100 مايكروثانية وبعدد هائل من دورات التشغيل يبلغ 10 ملايين مرة.

7 - اعتماداً على قابلية البوليمرات الموصلة على تغيير خواصها الكهربائية عند تفاعلها مع مواد أخرى أو تأثرها بالرطوبة والحرارة فإنه يمكن استعمالها كمتحسسات، على سبيل المثال، لوحظ أن مقاومة بولى بايرونول للكهربائية تزداد بوجود غاز مختزل مثل الأمونيا وتقل بوجود غاز مؤكسد مثل ثانى أكسيد النيتروجين. وهناك نوع آخر من المتحسسات يسمى المتحسسات البيولوجية الذى يستفيد من قابلية اليود الثلاثى لأكسدة البولى اسيتيلين كوسيلة لقياس تركيز الجلوكوز حيث يتأكسد الجلوكوز مكوناً بيروكسيد الهيدروجين الذى يؤكسد أيونات اليود لتكوين أيونات اليود الثلاثى. وبهذا فإن التوصيلية الكهربائية تتناسب مع تركيز البيروكسيد وهذا بدوره يتناسب مع تركيز الجلوكوز.

8 - تعد البطاريات القابلة للشحن والخفيفة الوزن من أكثر التطبيقات الهامة للبوليمرات الموصلة حيث أن النماذج الأولية منها تعمل بكفاءة أفضل من بطاريات النيكل - كروم المستعملة حالياً. فالبطاريات البوليمرية مثل خلية بولى بايرونول - ليثيوم تعمل بأكسدة وأختزال البوليمر، وخلال الشحن يؤكسد الأيونات السالبة فى المحلول الألكترولى

وبالتزامن فإن أيونات الليثيوم في المحلول الألكتروليتي تترسب على سطح الليثيوم .
وخلال التفريغ فإن الألكتروليتات تزال من الليثيوم مسببة دخول أيونات الليثيوم إلى
الألكتروليت والمرور عبر الحمل والبوليمر المؤكسد . أما المواقع الموجبة على البوليمر
فإنها تختزل محررة أيونات سالبة إلى الألكتروليت .

9 - يمكن للبوليمرات الموصلة أن تستعمل لتحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى طاقة
ميكانيكية ، وفي هذه الحالة يستفاد من التغيرات الكبيرة في الحجم التي تحدث أثناء
عملية التطعيم ومعكوسها لعدد من البوليمرات الموصلة .

10 - من التراكيب الواعدة ما يسمى بالتراكيب الذكية وهي تراكيب لها القابلية على تغيير
نفسها لتصبح أفضل ، ومن الأمثلة عليها الزلاجات الذكية التي ظهرت حديثاً والتي
لا تهتز أثناء التزلج ، وهذا يتحقق باستخدام قوة الاهتزاز لتوليد قوة مضادة للاهتزاز ،
وكذلك أنظمة التحكم المرورية وأنظمة التحكم في السيارات والقطارات .

11 - استخدام البوليمرات الباعثة للضوء في أجهزة الكمبيوتر الضوئي الذي طور
حديثاً ليستخدم الإشارة الضوئية بدلاً من الإشارة الكهربائية في نقل المعلومات
وما يوفره ذلك من سرعة وكفاءة عاليتين . كما أن التطويرات المستقبلية تتيح سرعة
انجازات العمليات وسعة الذاكرة للحاسبات الآلية المستقبلية تقدر بنحو 100 مليون
مرة قدر المتوفر الآن .

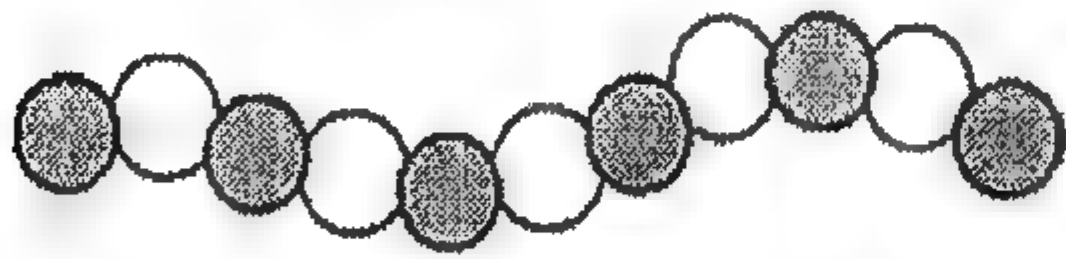
الفصل الرابع والعشرون

البوليمرات القابلة للذوبان في الماء

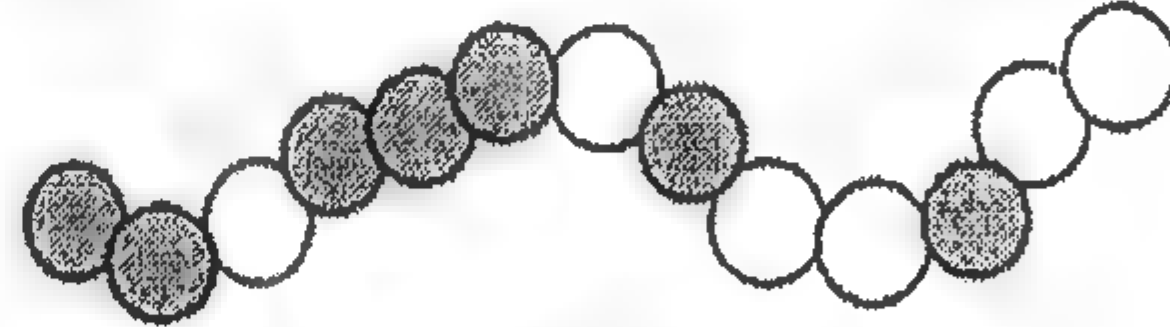
مقدمة: تمثل الجزيئات الكبيرة القابلة للذوبان في الماء فئة متنوعة من البوليمرات تتراوح ما بين البوليمرات الحيوية وثيقة الصلة بالعمليات الحياتية إلى البوليمرات التخليقية ذات الاستخدام التجارى الكثيف. و تقسيم البوليمرات القابلة للذوبان في الماء إلى قسم البوليمرات الحيوية، والأيونية، والغير أيونية، والمؤتلفة المتجمعة، ويبنى كل ذلك على الملامح التركيبية لهذه البوليمرات.

الإعتبارات العامة:

التركيب: يعتمد التركيب المبدئى مباشرة على طبيعة الوحدات المتكررة (طول الرابطة، التكافؤ، والزوايا) وكفاءة التركيبات ومواضع المجموعات عبر العمود الفقرى للبوليمر. ويمكن أن يشتق تركيب البوليمر من مونومير أحادى، على سبيل المثال، بولى إيثيلين أوكسيد، أو البولى أكريل أميد، أو من مونوميرات عديدة. وتوضع هذه الوحدات بشكل يعطى تركيبات عشوائية، أو وحدات تبادلية، أو بلوكات، أو مطعمة، أو تركيبات هندسية دقيقة مثل النجوم أو شجرية التفرع dendrimers كما هو موضح بالشكل التالى:



Alternating copolymer



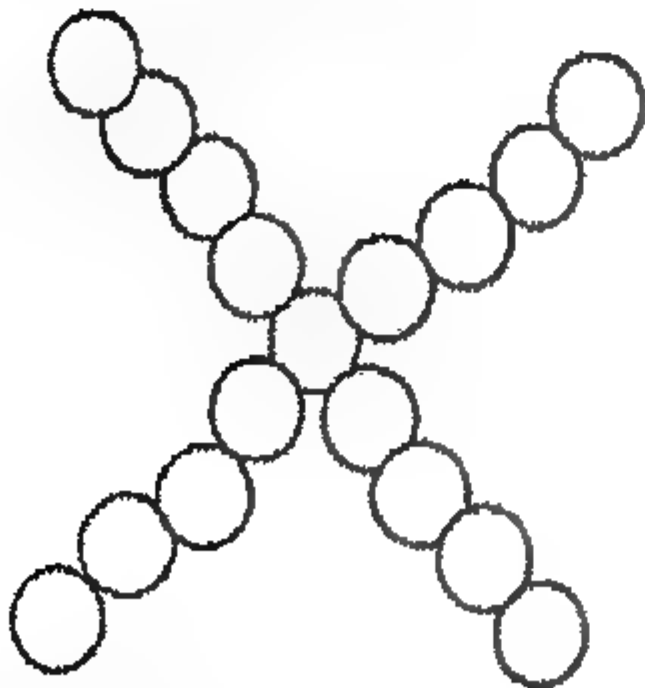
Random/statistical copolymer



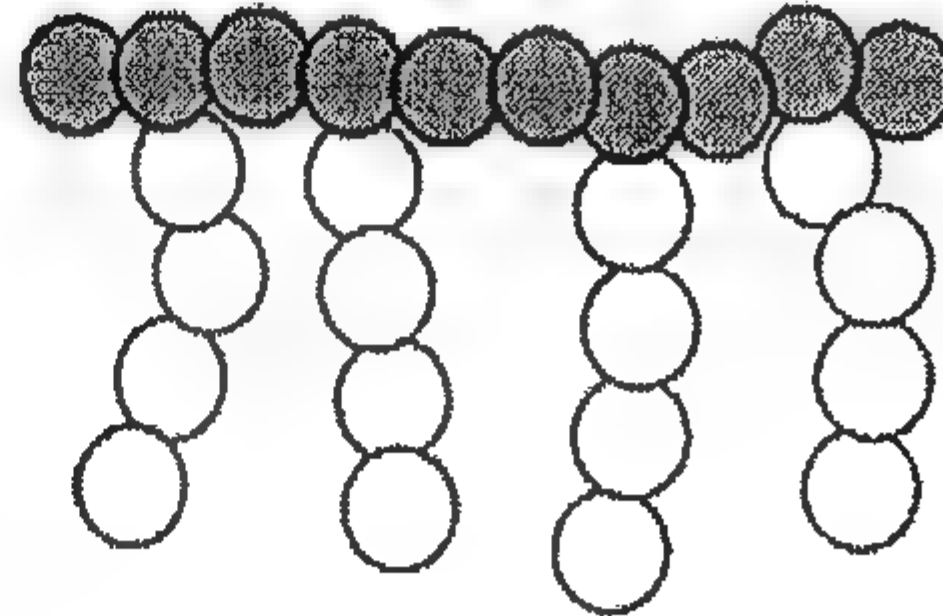
Block copolymer



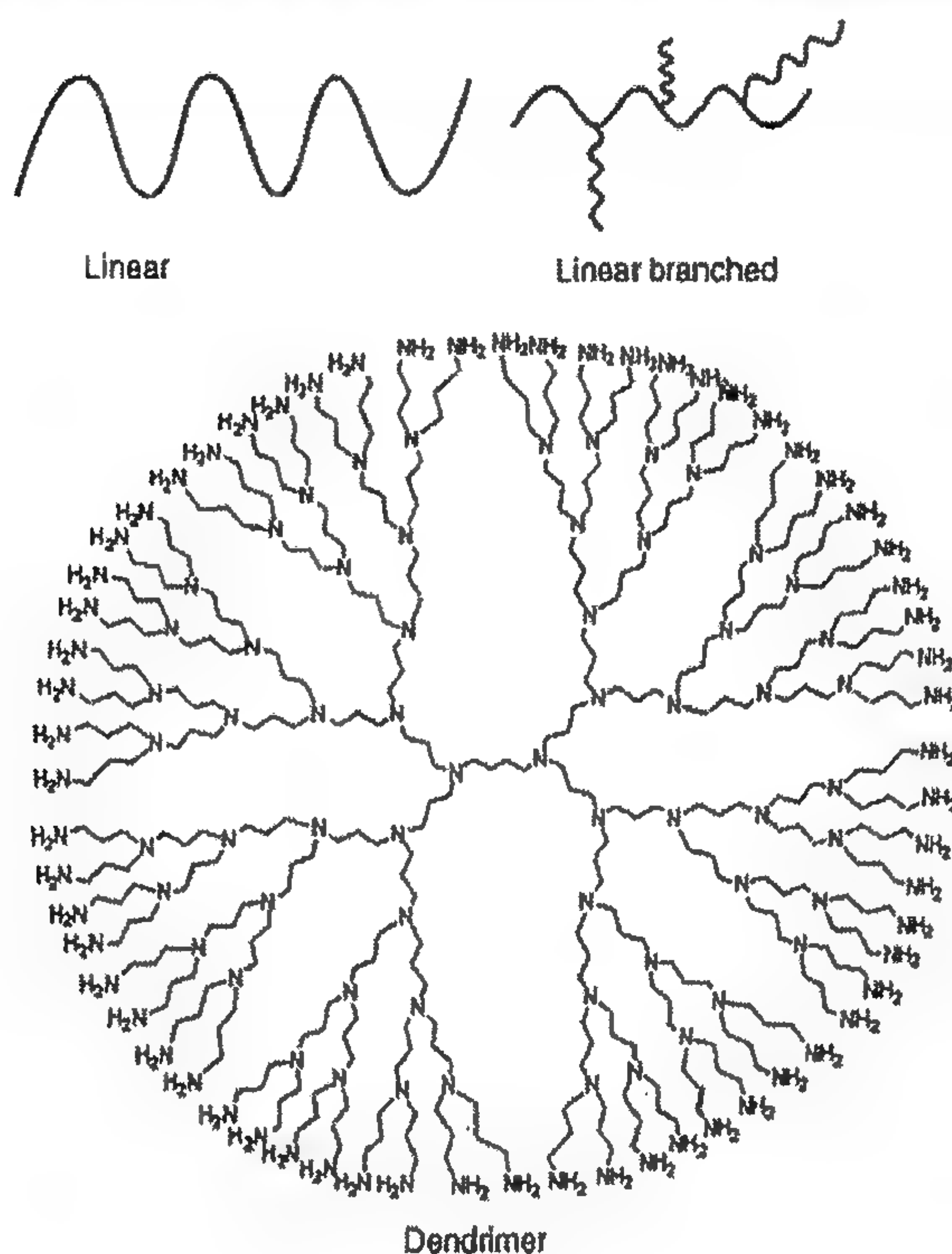
ABA triblock copolymer



Star polymer

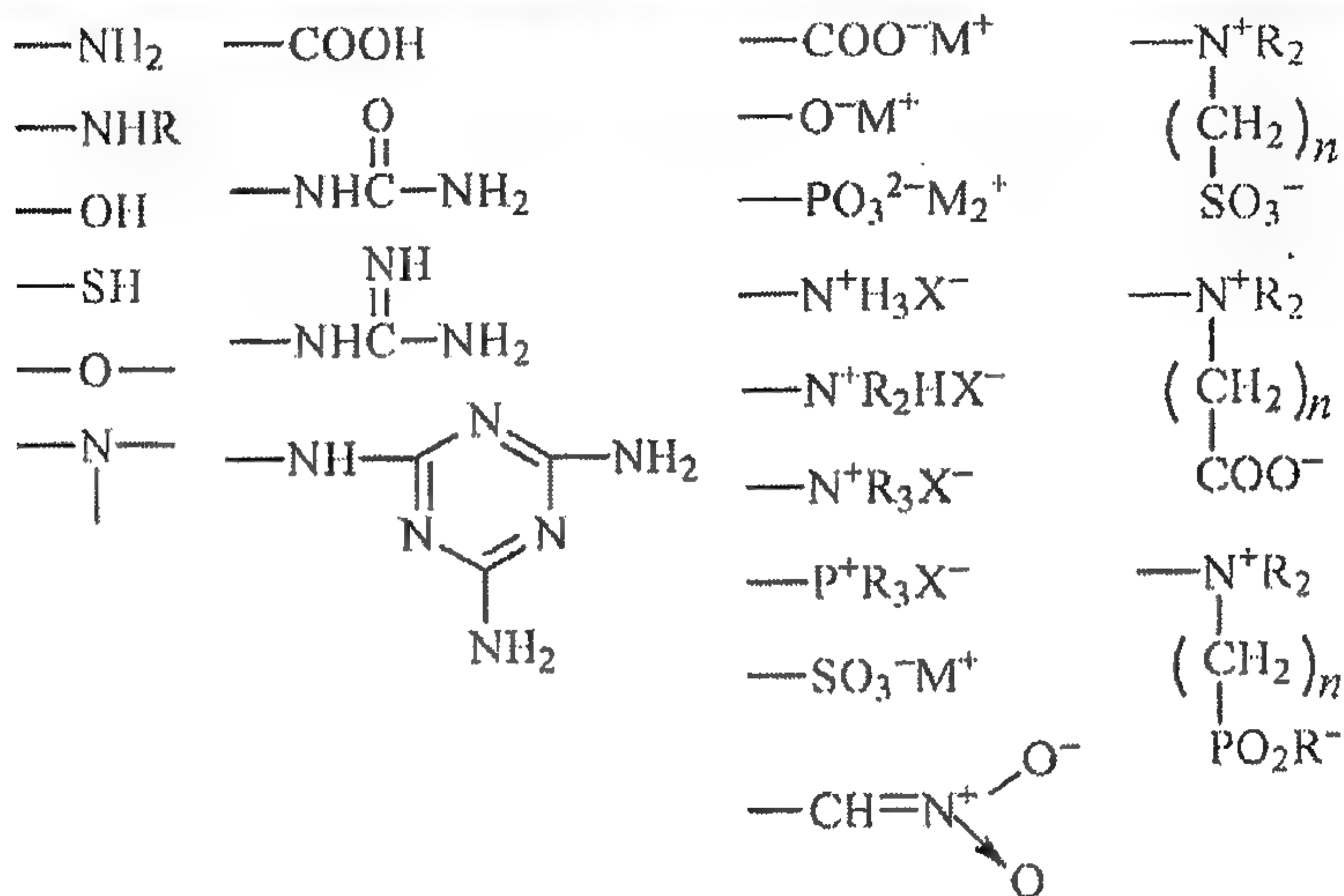


Graft/comb copolymer



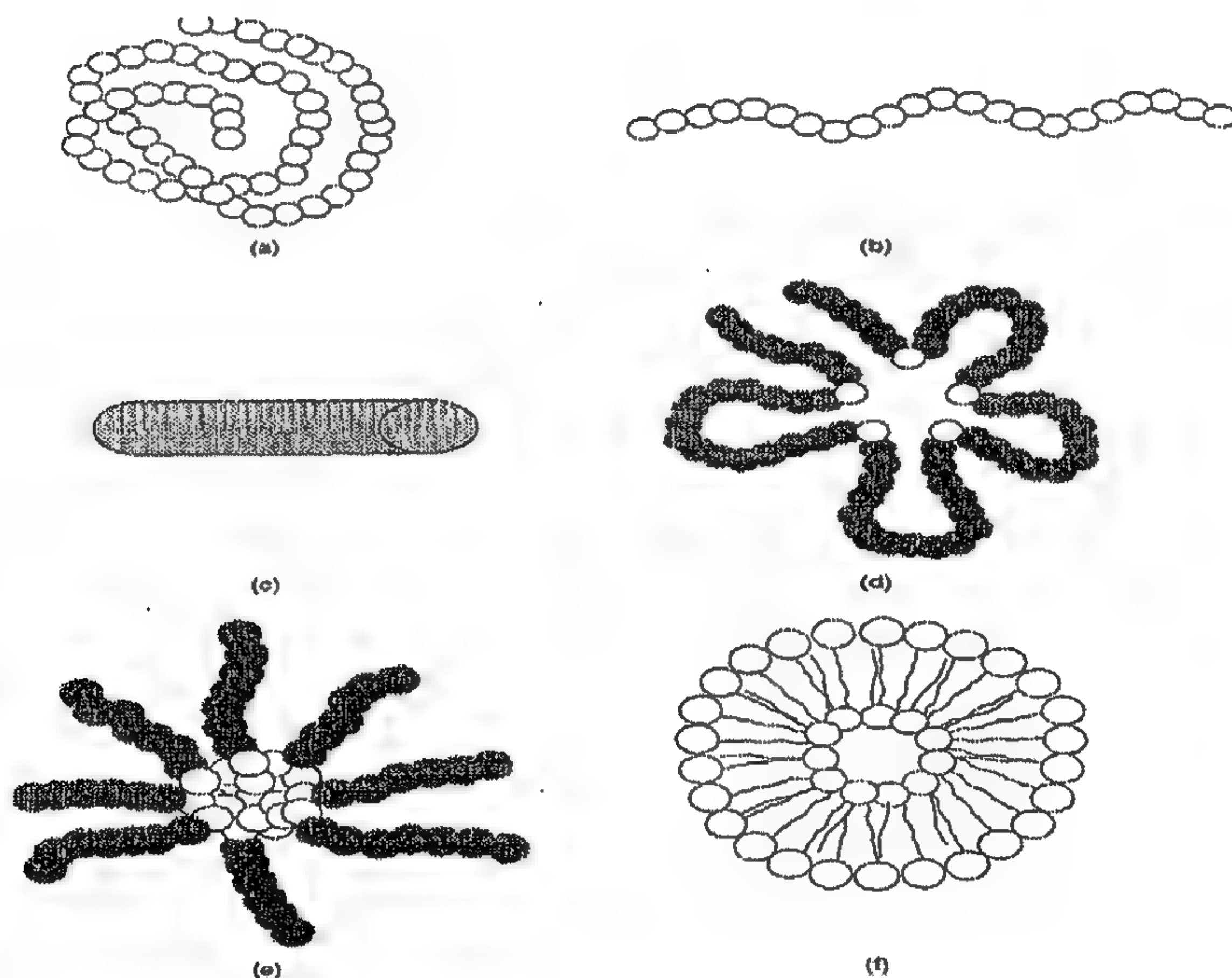
شكل (165) الشكل المعماري التركيبي للبوليمرات التي تذوب في الماء

أما البوليمرات الحيوية مثل البروتينات وعديدة النويات فلها وحدات تركيبية متكررة عديدة تترتب بواسطة بلورة النماذج المعقدة. والتركيبات الثانوية في البوليمرات التي تذوب في الماء ذات صلة بالشكل العام، والتأثيرات الجزيئية الداخلية مثل الروابط الهيدروجينية والتفاعلات الأيونية. وتتضمن التركيبات الثلاثية تفاعلات جزيئية داخلية وتفاعلات بوليمر - ماء. ويستلزم التركيب الرباعي تجمعات عديدة للسلسلة أو ما يسمى بتعقيد المركب complexation. ويمكن لعدد كبير من المجموعات الفعالة أن تحقق الذوبانية في الماء في الكوبوليمرات. وتعتمد درجة الذوبانية على العدد، والموضع، والتردد frequency. كما تعتمد الأمانة على التفاعل عند المواضع القطبية (الروابط الهيدروجينية والأيونية).



أمثلة للمجموعات الفعالة التي تحقق الذوبانية في الماء.

ويمكن للبوليمرات التي تذوب في الماء أن يكون لها تركيبات تتراوح ما بين ملفات عشوائية إلى مركبات بوليمرية دقيقة ومتباينة.



شكل (166) اعتماد التركيب على الأشكال الجزيئية للبوليمرات في الأوساط المائية.

a = ملف عشوائي. b = ملف ممتد عشوائي. c = بوليمر يشبه العصي.

d = أيون غرواني أحادي. e = أيونات غروانية عديدة. F = مركبة حاملة.

ويلعب الماء دوراً شديداً أهمية في تحديد الخواص والاستخدامات النهائية للبولىميرات فى المحاليل. ويمكن ترسيب بعض البولىميرات مثل بولى حامض الأكريليك أو بولى أكريل أميد من المحاليل المائية عند تبريدها، بينما يوجد بولىميرات مثل بولى إيثيلين أوكسيد، بولى بروبيلين أوكسيد أو بولى حامض الميثاكريليك تنفصل من المحاليل المائية عند تسخينها.

طرق التحضير: يتم تحضير البولىميرات التى تذوب فى الماء بآليات النمو بالخطوة-step growth أو نمو السلسلة. ويمكن أن يتكون نظام خطى أو متفرع من المونوميرات الأحادية أو المتعددة. ويمكن التحكم فى توزيع المونوميرات عبر العمود الفقرى أو السلسلة الجانبية بعدد من الطرق المتنوعة. ونجد فى معظم الحالات تقريباً أننا نحصل على اختيار التتابع بالتحكم الدقيق فى تفاعلية المونومير، وترتيب الأضافة، وكذلك ظروف التفاعل. ويتم تحضير معظم البولىميرات القابلة للذوبان فى الماء ذات النمو المتسلسل بتقنيات الجذور الحرة التقليدية. ويمكن إجراء تفاعلات تكثيف النمو بالخطوة فى مذيئات عضوية، وبين الأسطح، أو فى دعامة صلبة. وتستخدم الاسترات النشطة غالباً فى طرق المحاليل عند درجة حرارة منخفضة نسبياً لتعطى استرات قابلة للذوبان فى الماء أو البولى أميدات. ويتم صنع بولى ببتيدات تخليقية وعديدة النويات وعديدة السكريات بالأضافة المتتابعة لوحدات المونومير المحمية داخل دعامات البولىمر. كما يتم تحضير معظم البولىميرات الأساسية التجارية القابلة للذوبان فى الماء ببلمرة نمو السلسلة، أو الألكينات الوظيفية الفعالة، ومونوميرات الكربونيل، أو المركبات الحلقية

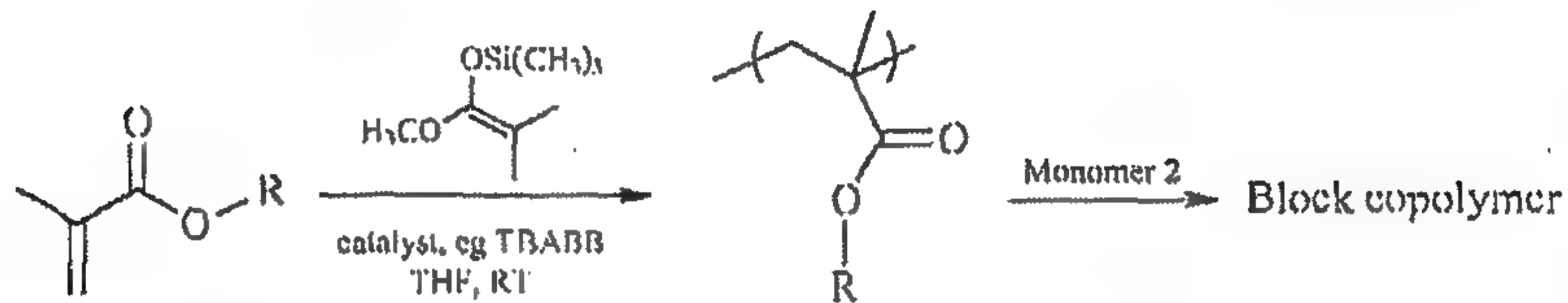
المجهد:



مسارات تحضير بولىميرات تذوب فى الماء بالنمو المتسلسل.

ويمكن بدء هذه التفاعلات باستخدام الجذور الحرة، ومواد بادئة أنيونية أو كاتيونية، ويعتمد ذلك على تركيب المونومير. ويوجد اهتمام كبير بتحضير البوليمرات التجارية التي تذوب في الماء في المحاليل، أو المشتتات، أو المستحلبات. أما في الحالات التي يتم فيها إدخال مونوميرات كارهة للماء مع الأجناس المحبة للماء نحتاج لبلمرة الأيونات الغروانية. ولقد تم في السنوات الأخيرة تطوير تقنيات حديثة مثل بلمرة نقل المجموعة.

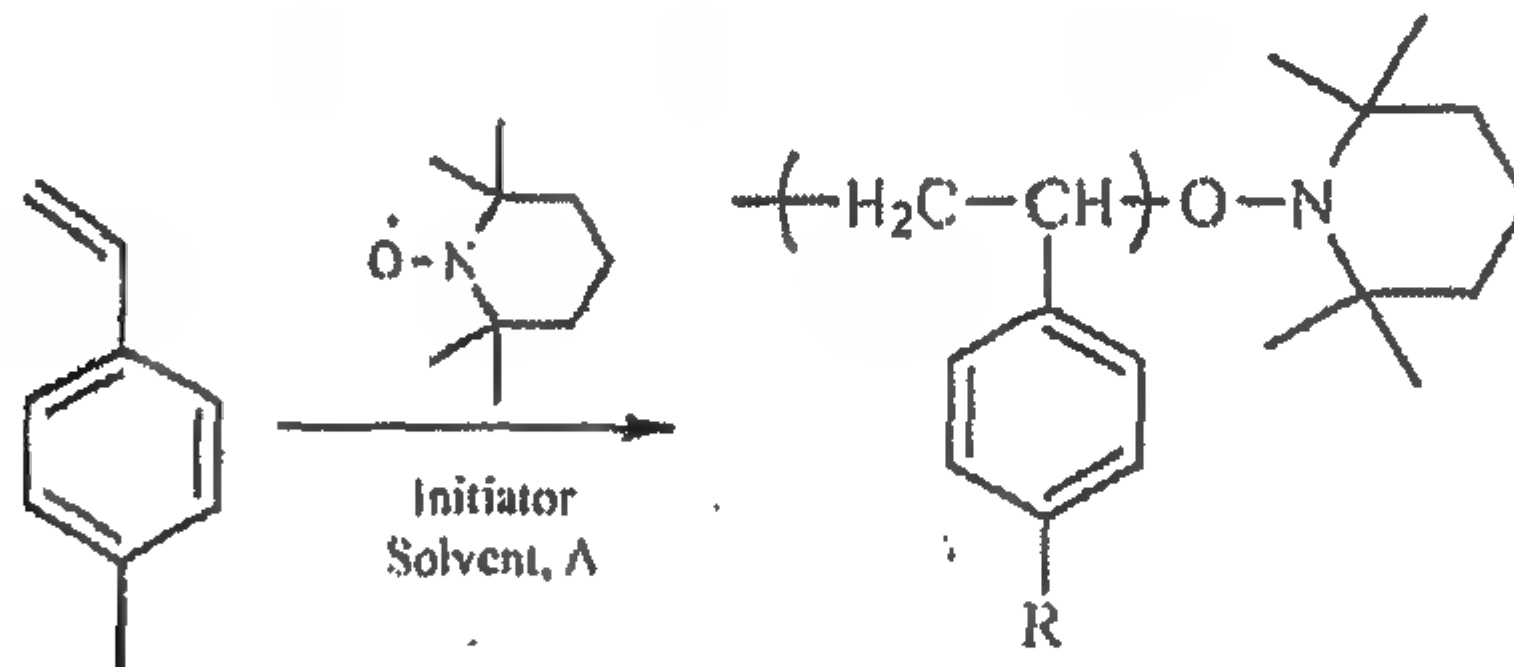
Group Transfer Polymerization (GTP)



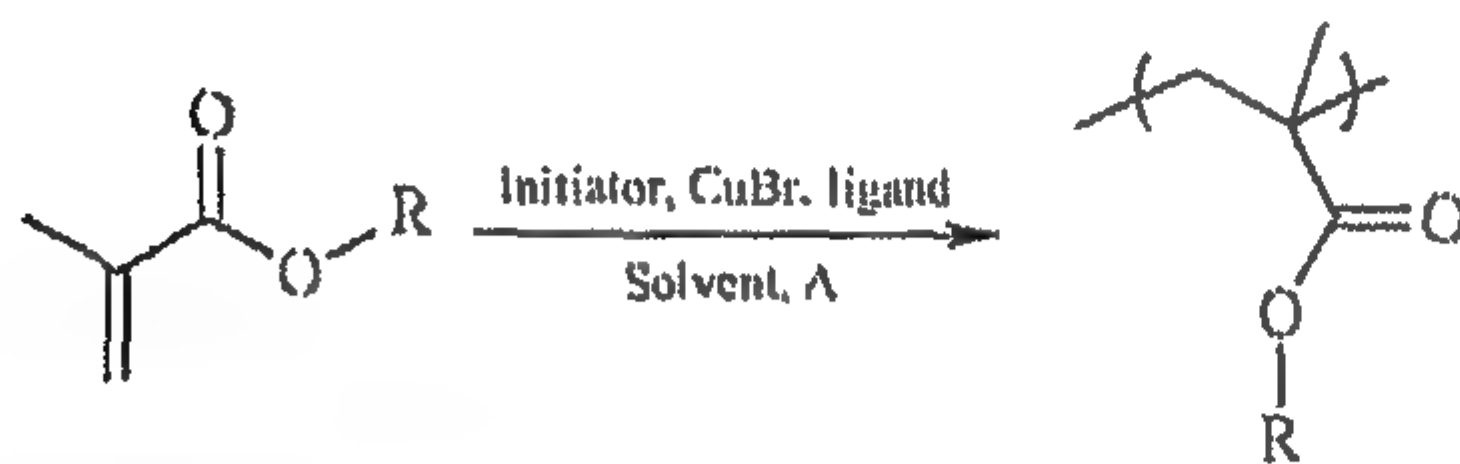
Oxyanionic polymerization (OAP)



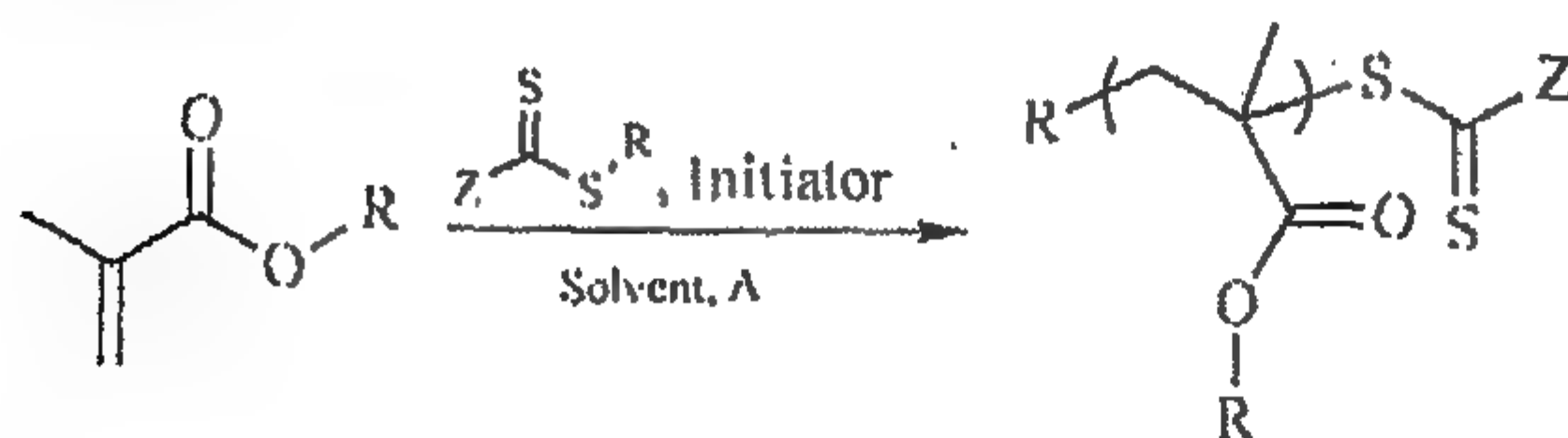
Stable Free Radical Polymerization (SFRP)



Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

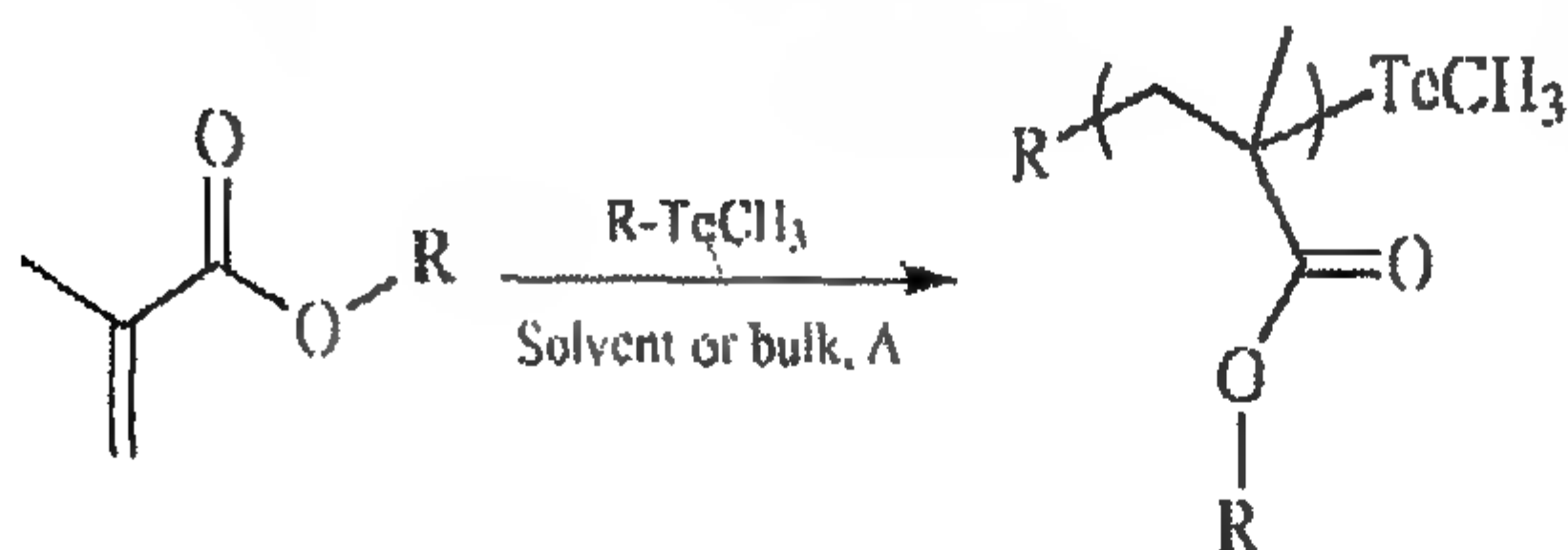


Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT)

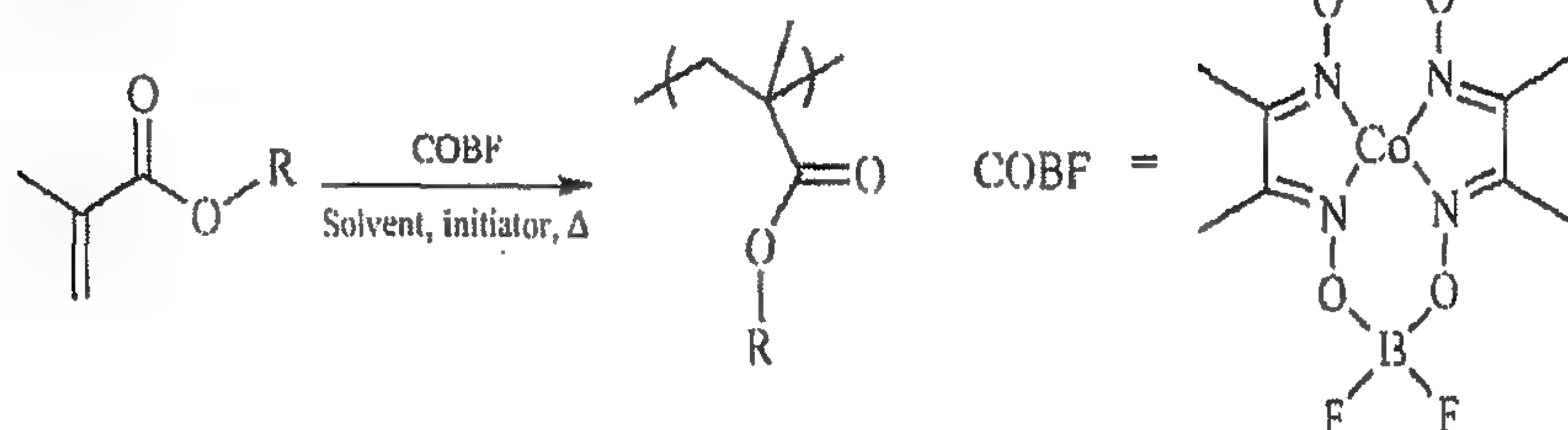


تقنيات البلمرة التي يتم التحكم فيها بالكوبوليمرات التي تذوب في الماء.

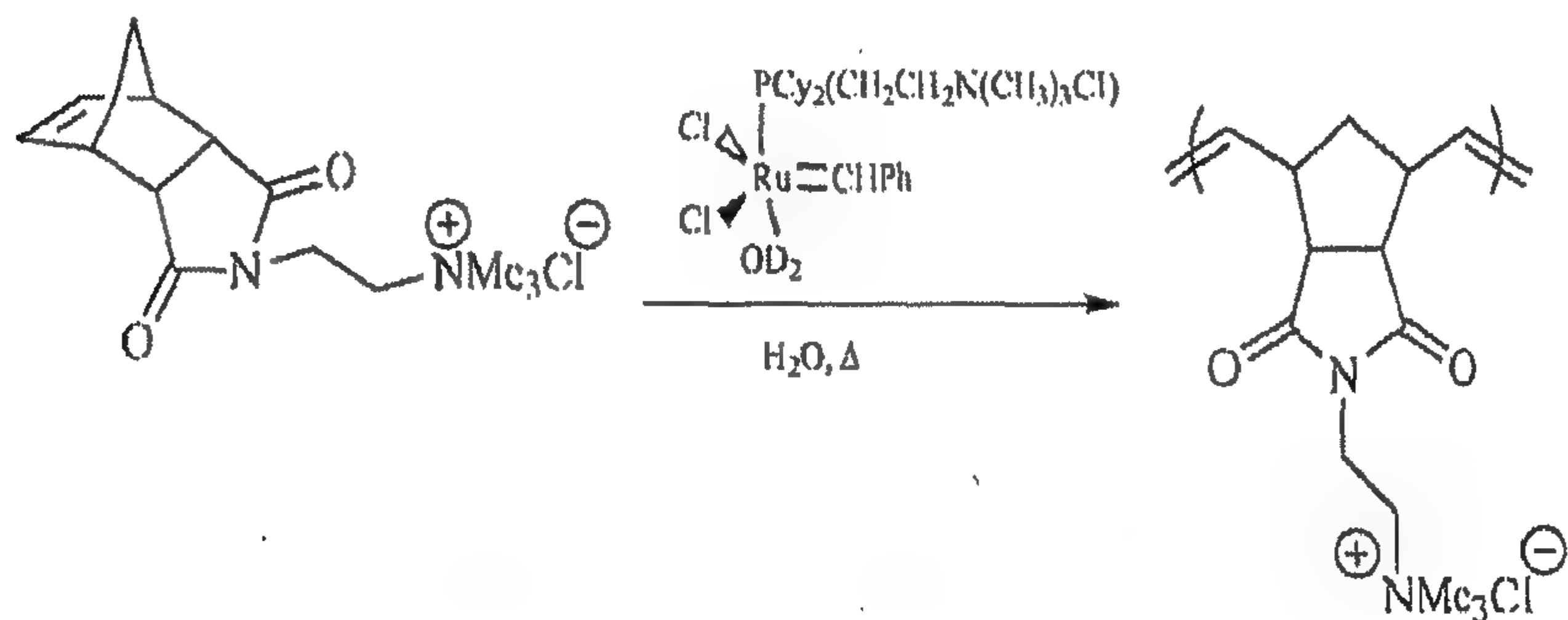
Tellurium-Mediated Polymerization (TERP)



Catalytic Chain Transfer Polymerization (CCTP)



Living Ring-Opening Metathesis Polymerization (LROMP)



تقنيات مستخدمة لتحضير كوبوليمرات حديثة تذوب في الماء.

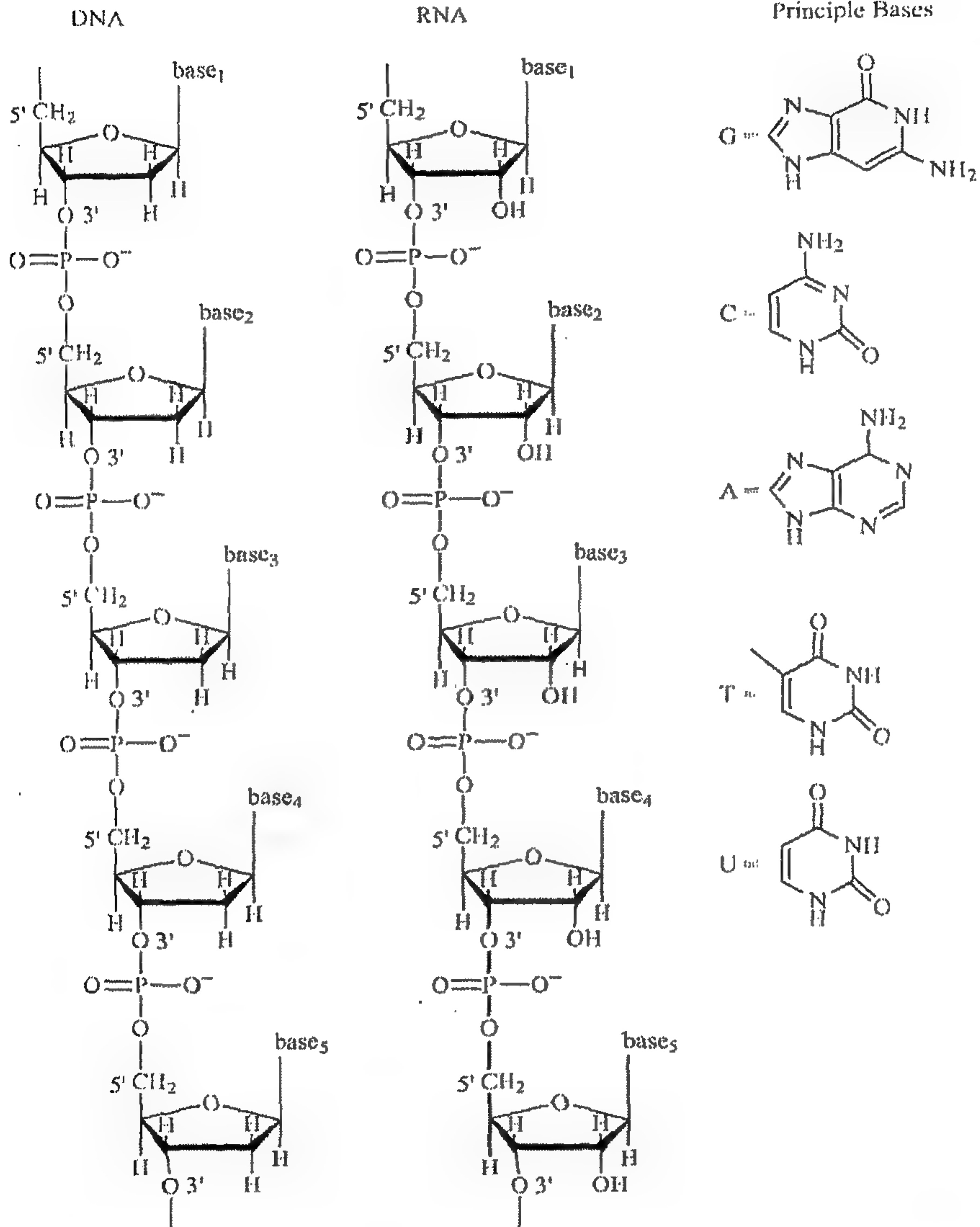
البوليمرات الموجودة طبيعياً

يشترك عدد كبير من البوليمرات التي تذوب في الماء من مصادر بيولوجية، وتتضمن البوليمرات الحيوية عديدة النويات، وعديدة الببتيدات، وعديدة السكريات. ولهذه البوليمرات وظائف بيولوجية خاصة، كما أنها دقيقة التركيب.

تركيب عديدة النويات: الأحماض النووية عبارة عن بوليمرات حيوية تحمل معلومات وراثية خلال عمليات التكرار والتضاعف وتخليق البروتين. أما الوحدات التركيبية الابتدائية للأحماض النووية والنويات الأحادية فهي تتكون من سكر حلقى به خمسة ذرات كربون مع أستير الفوسفات عند موضع ذرة الكربون الخامسة، كما تلتصق قاعدة أمينية (بيورين أو بيريميدين) عند ذرة الكربون الأول، كما يعتبر كل من حامض

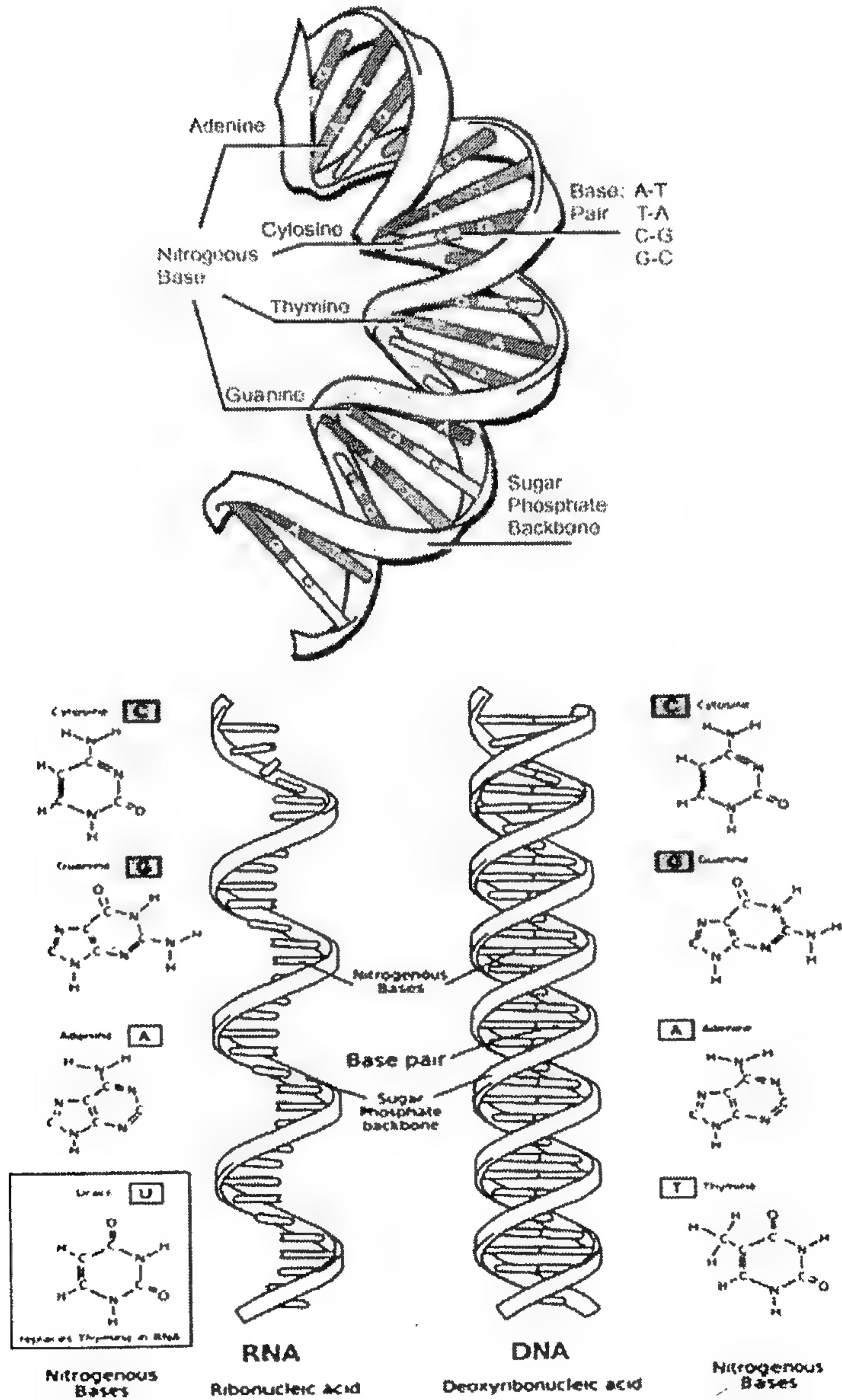


DNA وحامض RNA مرتبطين بالعمود الفقري لفوسفات السكر، ويحتوي حامض DNA (deoxyribonucleic acid) على سكر دايوكسي ريبوز. أما القواعد الأساسية فهي الأدينين A، والجوانين G، والسيتوزين C، والثيامين T أما الأحماض الريبونوكلية فهي تحتوي على السكر والقواعد الأساسية U، G، C، A اليوراسيل.



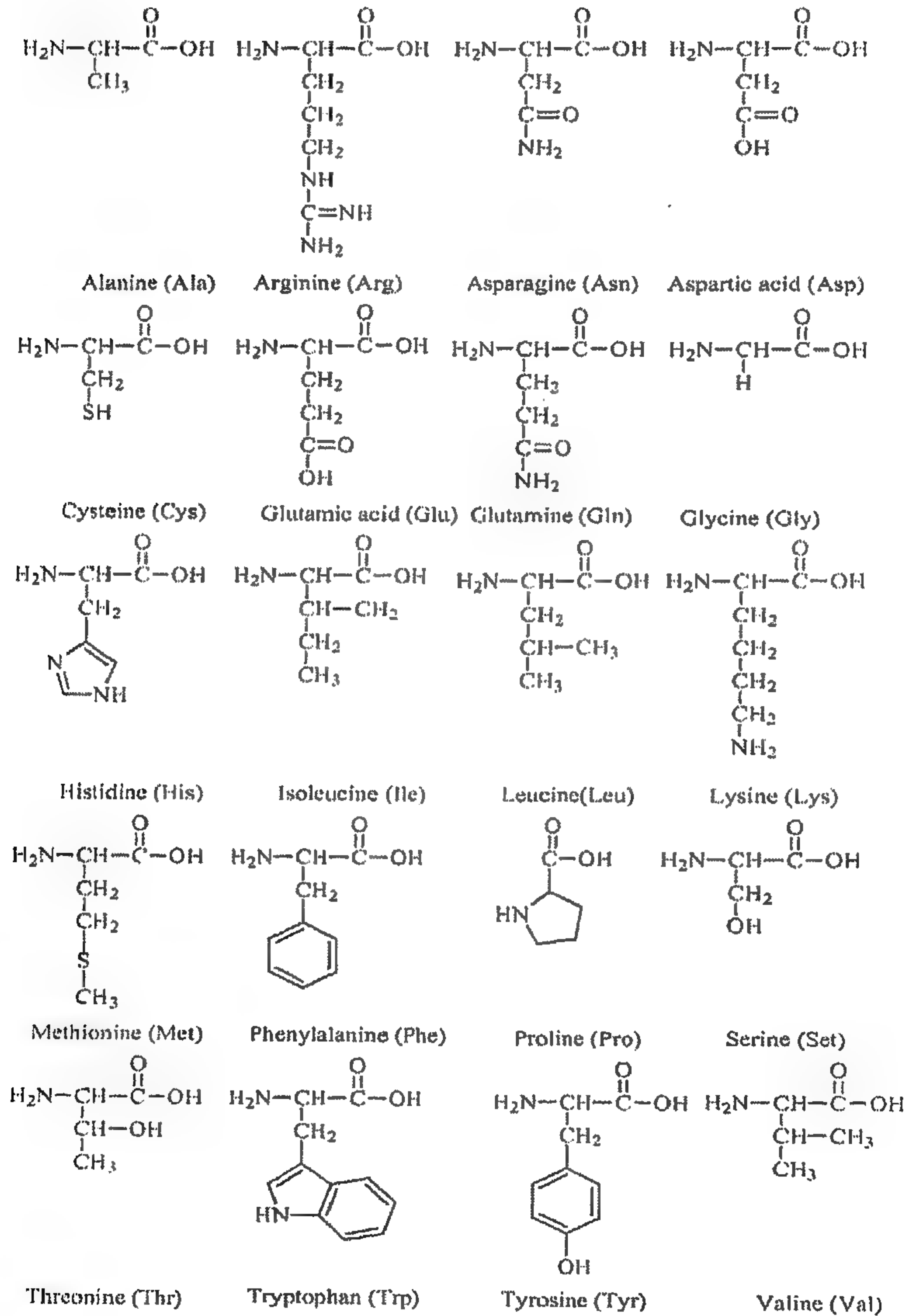
تمثيل تركيبى للأحماض النووية حامض DNA وحامض RNA والقواعد الأربعة الأساسية A، C، G، U.

ويمكن تصور شكل الأحماض النووية على شكل حبلين مزدوجين ملتفين حول بعضهما كما هو موضح في الصور التالية. ويحتوى حامل الجينات البشرى على 27000 جين وراثى وحوالى 3 بليون من أزواج القواعد السابق الإشارة لها.



شكل (166) صور تفصيلية للأحماض النووية.

البولى بيبتيديات والبروتينات: معظم البولى بيبتيديات والبروتينات تذوب فى الماء، أو قابلة للانتفاخ فى الماء. والأنزيمات عبارة عن بروتينات تعمل كعوامل مساعدة ومحفزة لكل التفاعلات الكيميائية ذات المنشأ البيولوجى، وبالإضافة للوظيفة السابقة فإن الأنزيمات تعمل على نقل الأوكسجين، وتحريك العضلات، وأستجابة الأعصاب وهضم وتخزين المواد المغذية، والتنظيم الهرمونى وبناء وتخليق البروتينات.

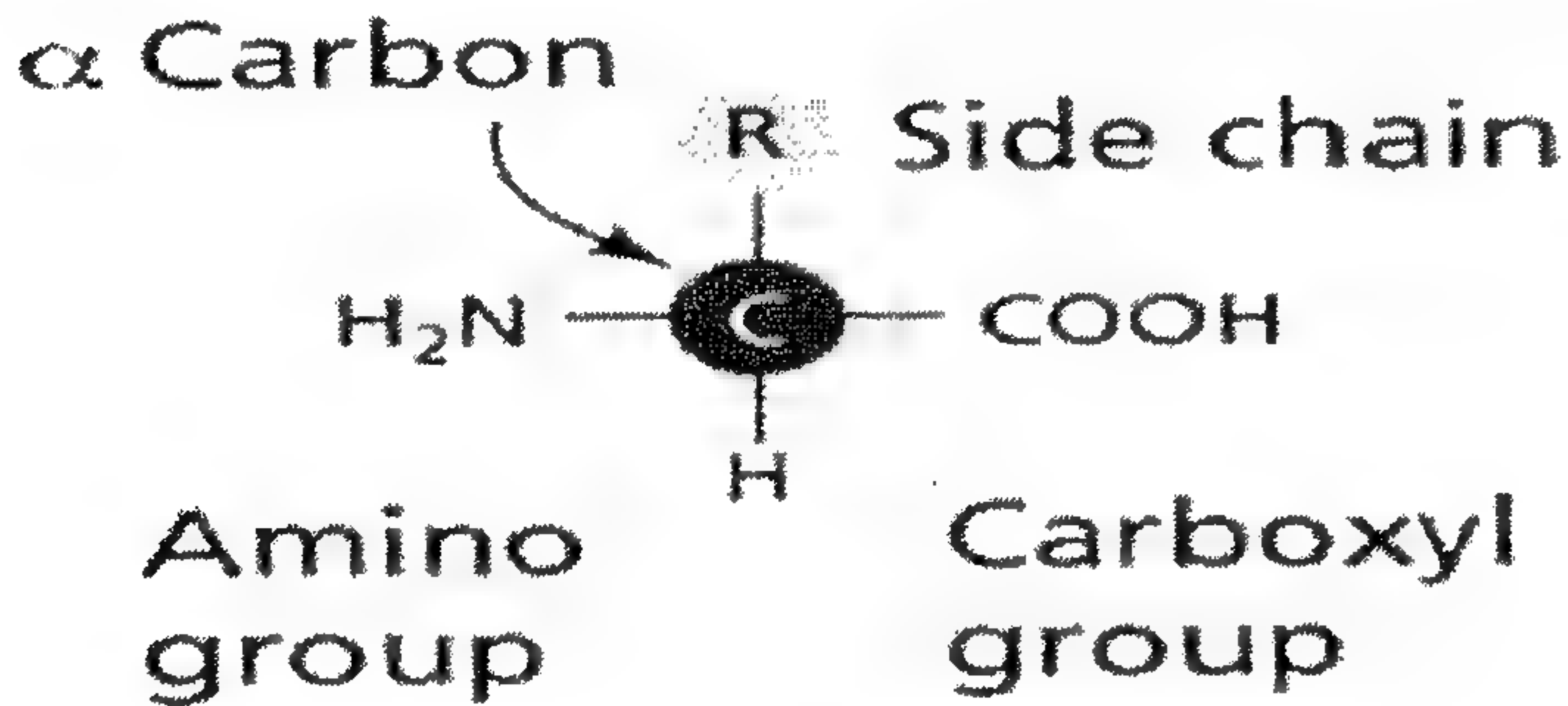


التركيبات الكيميائية للأحماض الأمينية وعددها 20.

تخليق البروتين: البروتينات مركبات عضوية تتميز باحتوائها على عنصر النيتروجين كمكون أساسي بالإضافة إلى عناصر أخرى مثل الكربون والهيدروجين والأكسجين . وتدخل بعض العناصر الأخرى في تركيب أنواع معينة من البروتينات . فمثلاً يدخل الكبريت في تكوين الأنسولين ، بينما يحتوى الكازين (بروتين الحليب على عنصر الفوسفور الذي يعتبر عنصراً أساسياً في غذاء الاطفال . أما اليود فهو مكون رئيسى في بروتين الغدة الدرقية (الثيروكسين) .

الحامض الأميني: يتكون البروتين من وحدات أساسية تعرف بالأحماض الأمينية ، وهي مشتقات أمينية لأحماض كربوكسيلية . أى أنها تحتوى على مجموعة أمين (NH_2) فى أحد الأطراف بالإضافة إلى مجموعة الكربوكسيل (COOH) فى الطرف الآخر .

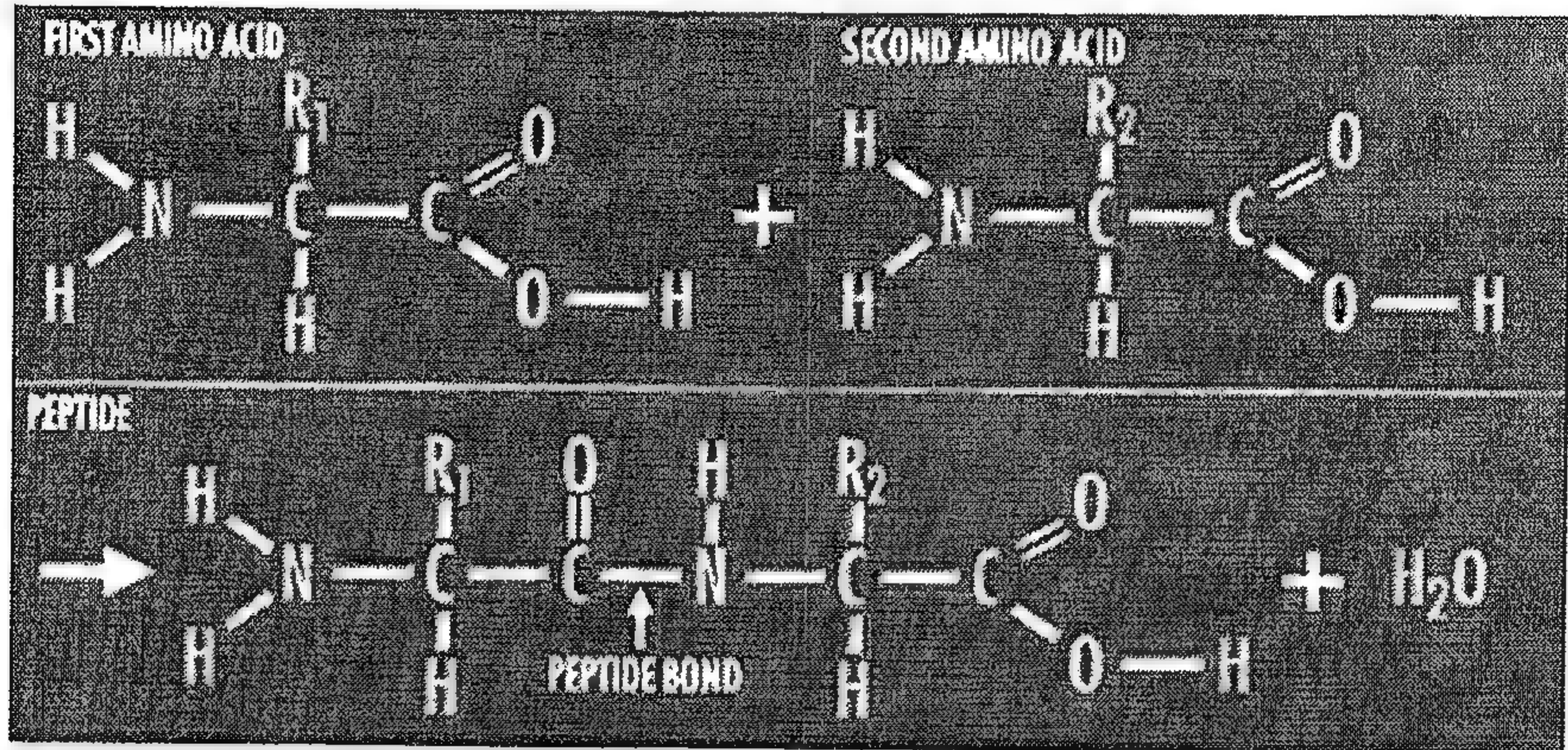
Conventional depiction



وتختلف الأحماض الأمينية عن بعضها باختلاف المجموعة.

(R)

وعملية تخليق البروتين من العمليات المعقدة والتي تتضمن أكثر من 300 من الجزيئات الكبيرة وخمس مراحل هي: تنشيط مونوميرات الحامض الأميني والنقل إلى الريبوسومات/ بدء البلمرة/ الانتشار/ الانتهاء والتحرر/ عملية الطي والتشكيل . ينتج البروتين من تكاثف عدد كبير من الأحماض الأمينية بعضها مع بعض لتكوين رابطة ببتيدية (وهي رابطة تساهمية تكون بين جزيئات الأحماض الأمينية لتكوين البروتين) بين كل حامض أميني والذي يليه مع فقد جزيء ماء . ترتبط الأحماض الأمينية بارتباط مجموعة الأمين من الحامض الأول ، مع مجموعة الكربوكسيل من الحامض الثانى كما فى المعادلة التالية:



من الأمثلة على ذلك هرمون الهيموجلوبين في الدم حيث أنه يتكون من أربع سلاسل ببتيدية . ومن أمثلة البروتينات مايلي: - الكولاجين (collagen) .
- الكيراتين (Keratin) . وهو البروتين المكون للشعر والأظافر والريش والقرن في وحيد القرن .

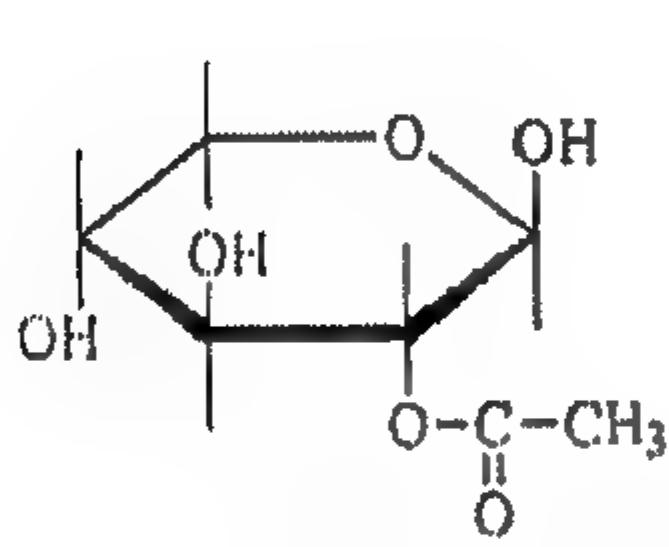
- ميكروتيوبولس (Microtubules) : وهذا البروتين مهم في الأنقسام الخلوى ، وهو البروتين المكون للأهداب والأسواط التى تساعد على حركة بعض الكائنات الدقيقة .

خواص البروتينات:

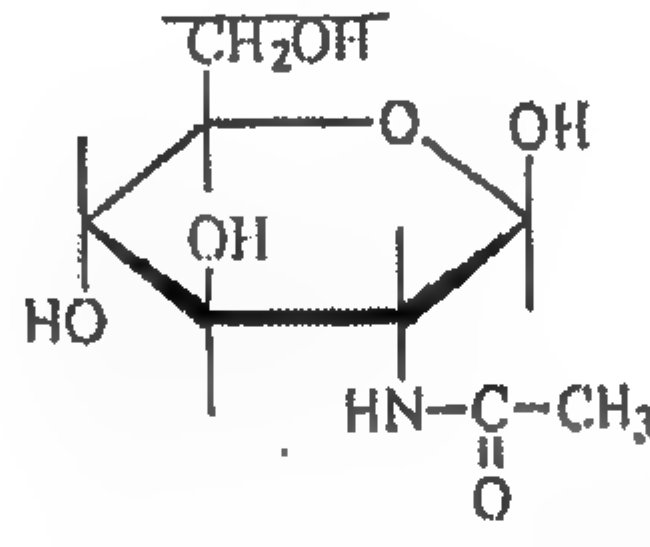
- تمتاز البروتينات بالعديد من الخواص الكيميائية والفيزيائية أهمها :
- لها وزن جزيئى كبير . - درجة انصهارها مرتفعة . - سريعة الذوبان في الماء .
- توجد البروتينات في المحاليل المائية على شكل أيونات ثنائية الاقطاب .
- تمتلك البروتينات خاصية امفوتيرية ، أى أن لها القدرة على التفاعل مع الأحماض والقواعد نظراً لأحتوائها على شق حامضى وهو مجموعة الكربوكسيل (COOH) ، وشق قاعدى وهو مجموعة الأمين . (NH₂)

الإستخدام التجارى: بالإضافة إلى النمو الكبير للإنزيمات والهرمونات المهندسة وراثياً والمستخدمه في التطبيقات الطبية والزراعية ، فإنه يتم عزل بروتينات أخرى قابلة للذوبان في الماء من مصادر بيولوجية وأستخدامها في المزيد من التطبيقات التجارية . وتستخدم الأنزيمات كإضافات في المنظفات الصناعية ، وفي تحليل وتفكيك عديدة السكريات والبروتينات ، وفي أغراض بلمرة الجلوكوز والسكروز ، وكذلك في صناعة البيرة والخمور ، وفي دباغة الجلود ، واسترداد المعادن .

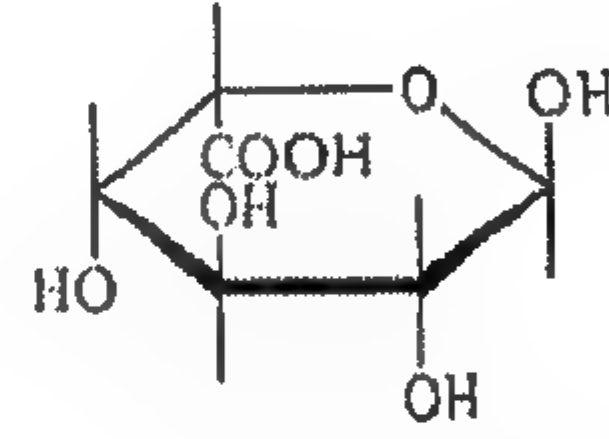
عديدة السكريات polysaccharides: نجد أن عديدة السكريات القابلة للذوبان في الماء يعتبرنوع متنوع ومختلف من الجزيئات الكبيرة البيولوجية ذات مدى واسع من التركيبات وخصائص السلوك. ويتوفر أكثر من 100 نوع من أنواع السكريات ومشتقاتها والتي تتضمن كذلك المونوميرات المتاحة لتخليق عديدة السكريات. أما عديدة السكريات الصناعية فيتم استخلاصها من مصادر متجددة في المملكة النباتية والحيوانية. ومن أمثلتها النشا، والصمغ من بذور النباتات، والبكتين من الفواكة، ومركبات من الطحالب. كما يتم حديثاً الحصول على الكثير من المركبات من مصادر ميكروبية ومنها عديدة السكريات كالدكسترين وغيره من المواد الصيدلانية. وعديدة السكريات عبارة عن بوليمرات خطية أو متفرعة تنشأ من تفاعلات انزيمية موجهة من تفاعلات التكثيف بالنمو المتدرج لجزيئات السكر العديدة



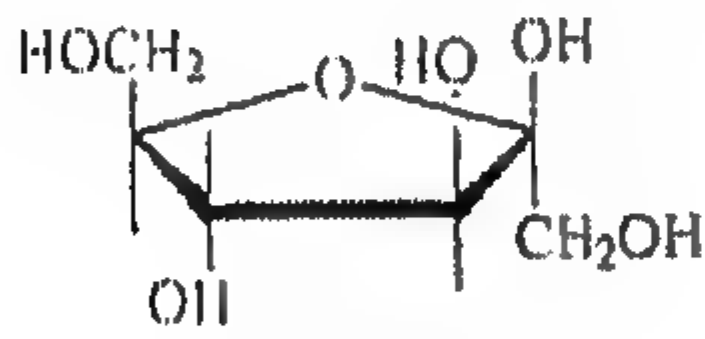
2-O-acetyl-β-D-xylopyranose



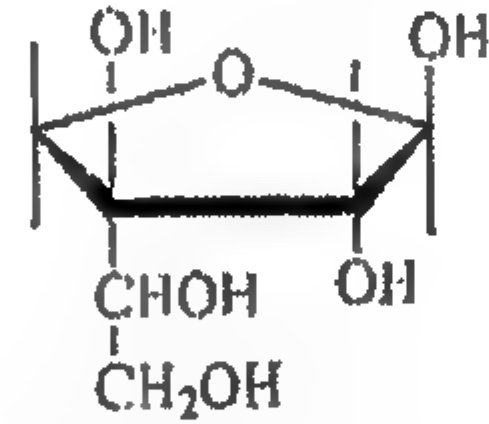
2-acetamido-2-deoxyglucose



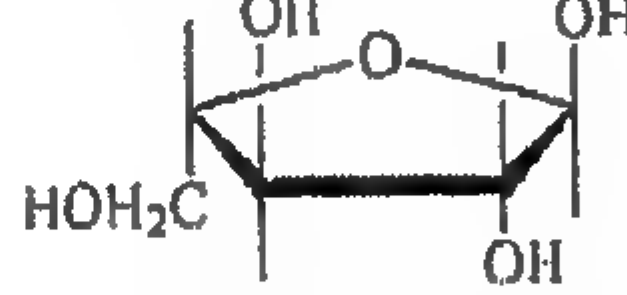
α-L-idopyranosyl-uronic acid



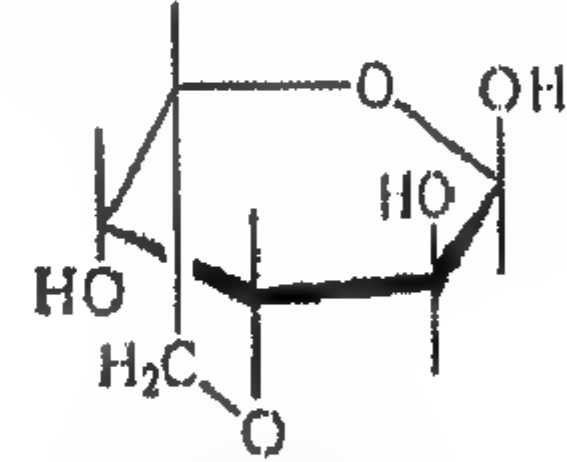
β-D-fructofuranose
(fructose)



β-D-galactofuranose
(galactose)



α-L-arabinofuranose
(arabinose)



3,6-anhydro-α-L-galactopyranose

وحدات المونوميرات المألوفة في عديدة السكريات الطبيعية.

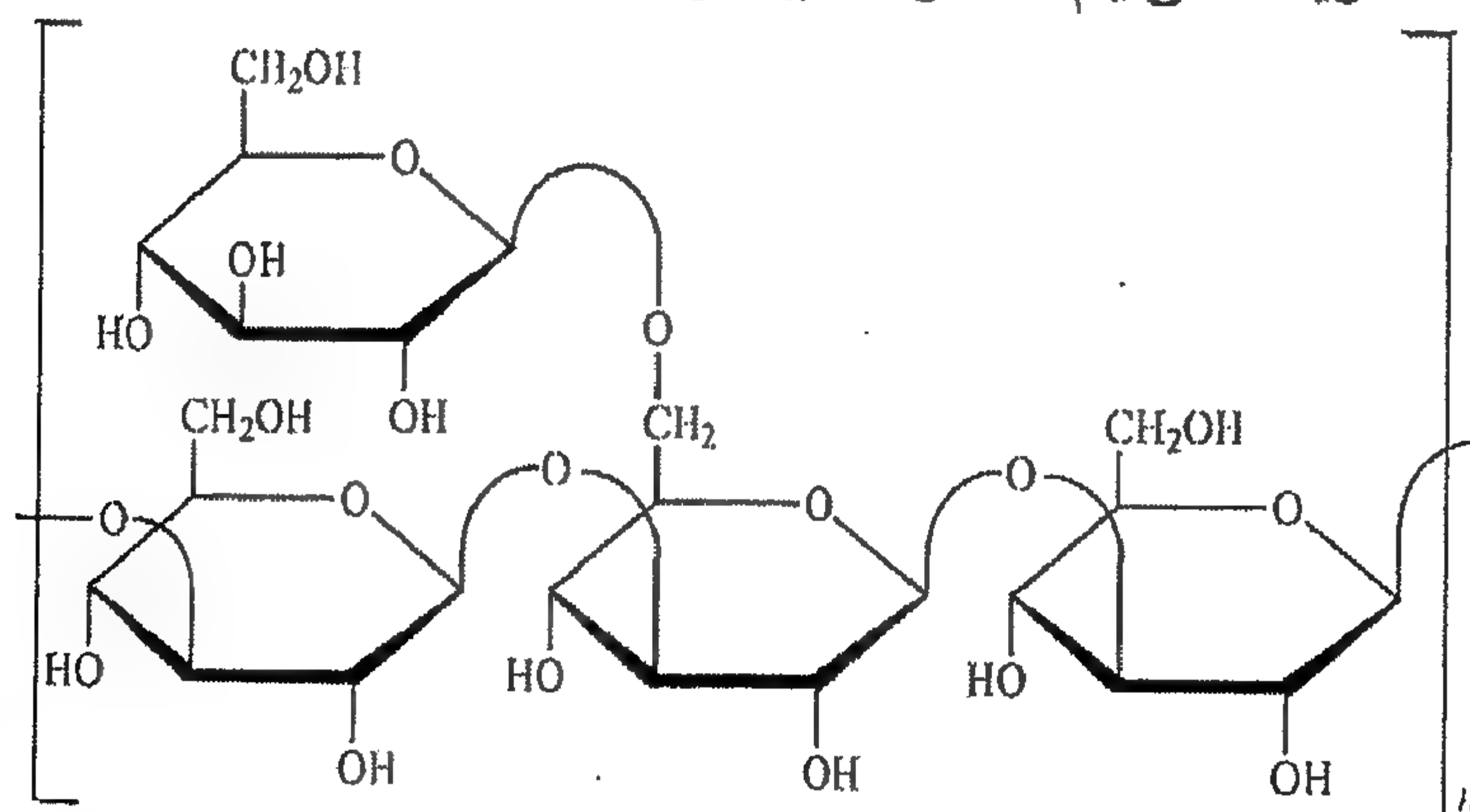
ويمكن تصنيف عديدة السكريات القابلة للذوبان في الماء طبقاً لتركيبها والتطبيقات التجارية. ويتضمن التصنيف عديدة السكريات القابلة للتخزين، البكتينات، الصمغ النباتية، الفلين والقف، عديدة السكريات من الطحالب والمصادر البكتيرية، وعديدة السكريات التخليقية المحورة. ويستخدم النشا ومشتقاته في عدد من التطبيقات في مجال الصناعات الغذائية كمادة مألوفة ومادة مشابهة للجيلاتين، كما تقوم بتعديل اللزوجة وتكوين الخميرة. كما تستخدم في صناعات الورق والنسيج للتغطية، وكعوامل ماسكة وقابضة، ومحورة للأنسياب، وكما مادة رابطة للبيجمينت (صبغات التلوين)، وفي النطاق الطبى كبودرة جراحية

ومادة ممتصة وكما مادة لاصقة وفي العديد من الاستخدامات الصيدلانية. أما الجليكوجين فهو عديد سكريات يتم تخزينه في الحيوانات ويوجد في الكبد والأنسجة العضلية.

البكتينات: البكتينات (أحماض البكتينيك والبكتيك أو مشتقاتهما) عبارة عن عديد سكريات تقوم بتكوين الجل وهي قابلة للذوبان في الماء توجد في الجدران الخلوية والطبقات البينية خلوية في النباتات الأرضية. وهي وفيرة في التفاح والعنب والفواكه الحمضية. وهي تذوب في الماء ولها سلوك بلاستيكي كاذب.

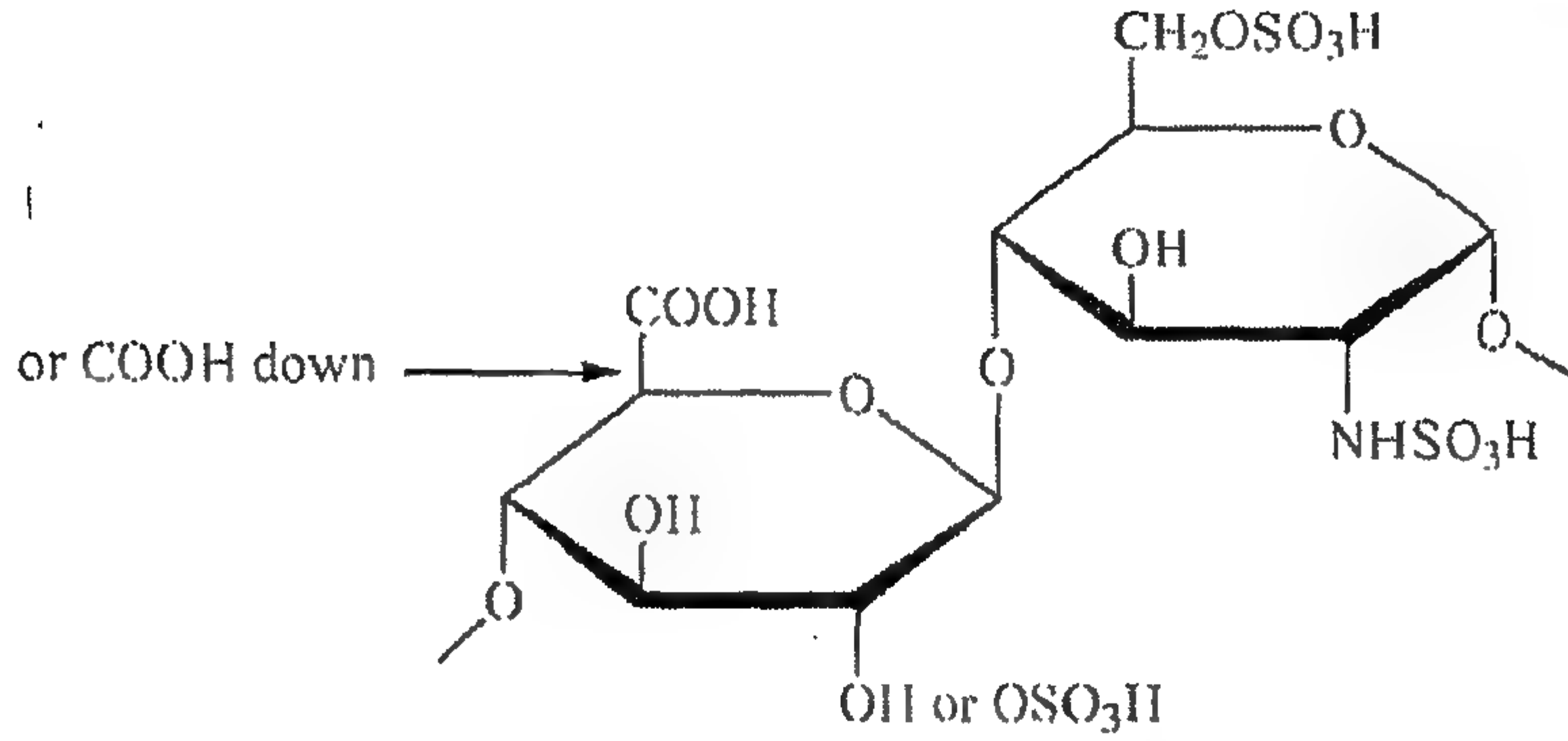
الصمغ النباتية: عبارة عن إفرازات من بعض الأشجار تتكون تلقائياً عند مواضع يتم جرحها في النباتات. ويتميز السائل الذي تفرزه النباتات بلزوجته العالية وهو يتكون من عديد السكريات العالية التفرع مع بقايا من حامض hexuronic ونوعين أو أكثر من السكريات. وتستخدم الصمغ النباتية كعوامل مغلظة للقوام، أو مثبتات للمستحلبات. وأهم أنواعها هو الصمغ العربي وصمغ الكثراء.

عديد السكريات من البكتيريا والفطريات: تقوم الميكروبات بإنتاج عدد كبير من عديد السكريات والتي لا تنتجها النباتات والحيوانات العليا، ويستخدم عدد كبير من عديد السكريات الميكروبية في الصناعات الغذائية، وصناعة مستحضرات التجميل. وتقوم عديد السكريات المعزولة من البكتيريا المجففة بحفز المناعة وتوليد الأجسام المضادة في الأجسام المعرضة لها. ومن أمثلة هذه المواد الزانثان وهو عديد سكريات متفرع ويوجد في صورة سائل لزج عند تركيزات البوليمر المنخفضة وتعطى خواص بلاستيكية كاذبة، وهي غير حساسة للملح ودرجة الحرارة وPH عبر مدى كبير. أما مركب scleroglucan & schizophyllak فهما أمثلة لعديد السكريات التي يتم الحصول عليها من الفطريات.



تركيب مركب scleroglucan & schizophyllak

الهيبارين: عبارة عن مخلوط من سلاسل عديد السكريات مختلفة الأطوال. ويستعمل البوليمر كثيراً كمركب مضاد للتجلط في جراحات أمراض القلب والأوعية الدموية.

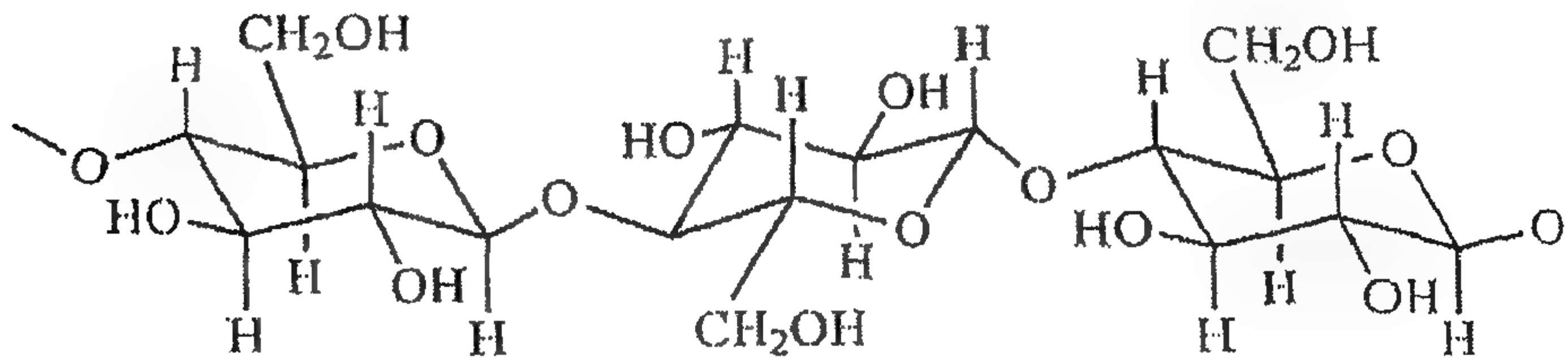


التركيب الكيميائي للهيبارين.

عديد السكريات المحورة التخليقية: يمكن منح خاصية الذوبان في الماء والموجودة في عديدة السكريات الطبيعية إلى المشتقات التخليقية ذات الخصائص القطبية. ويعتبر كل من السليولوز والبكتين من أكثر مركبات عديد السكريات وفرة وأمكن تحويل خواصها تخليقياً بالعديد من الطرق لإنتاج بوليمرات لها استخدام تجارى كبير.

مشتقات السليولوز: يوجد السليولوز كمكون تركيبى رئيسى في النباتات. ونظراً للجاذب القوى مع السلاسل المتجاورة فإن الذوبان صعب للغاية. ويمكن تحضير إثيرات السليولوز القابلة للذوبان في الماء بواسطة إستبدال nucleophilic أو فتح الحلقة، أو بآليات إضافة مايكل Michael addition.

كربوكسى ميثيل سليولوز carboxymethylcellulose (CMC): عادة يتم تحضير مركب (CMC) بتفاعل السليولوز مع ملح الصوديوم لحامض كلورواستيك في روبة تحتوى على وسط مائى عضوى قلوئى.



تركيب السليولوز.

ويستخدم مركب CMC في المعالجات الغروية للنسيج والورق، كما تستخدم كمادة مغلفة للقوام، ومثبتة، وكمادة تعليق أو مادة رابطة في الصناعات الغذائية، وكذلك في صناعة المستحضرات الصيدلانية ومستحضرات التجميل.

هيدروكسي إيثيل سليولوز :

Hydroxyethylcellulose(HEC)&hydroxypropylcellulose(HPC):

يتم التحضير بفتح الحلقة الخاصة بأوكسيد الأيثيلين وأوكسيد البروبيلين على التوالي بواسطة أنيونات الهيدروكسيل فوق حلقة انهيدريد الجلوكوز الخاصة بالسليولوز. وتتم التفاعلات في طين سائل قلوي (صودا كاوية). ومركب HEC عبارة عن بوليمر غير أنيوني قليل النشاط السطحي في المحلول وهو متوافق مع مدى كبير من مخفضات التوتر السطحي والأملاح. وتبدى المحاليل خصائص بلاستيكية كاذبة عند الأوزان الجزيئية والتركيزات العالية. كما تسلك الجزيئات كما لو كانت قضبان صلبة في المحاليل المائية المخففة. أما مركب HPC فهو أكثر كراهية للماء عن مركب HEC نتيجة وجود مجموعة ميثيل على السلسلة الجانبية. والبوليمر قابل للذوبان في المذيبات العضوية ولكن ينفصل الصنف Phase من الماء عند درجة حرارة أعلى من 45م⁵ ويستخدم البوليمر HEC في أعمال الطلاء والأسمنت، وفي تحضير المركبات الصيدلانية، وفي عمليات لحام آبار زيت البترول المتضررة وفي أعمال حفر الآبار، وفي صناعة مستحضرات التجميل، وصناعة الأحبار وتشطيبات الورق، ومادة مشحمة ومزينة، والجل، والتركيبات والتحضيرات الزراعية. أما مركب HPC فهو يستخدم في معالجات الورق وكعامل تبليل وربط، وفي تركيبات اسبراي الشعر، وفي مستحضرات التجميل والصناعات الصيدلانية، ومستحضرات العناية الشخصية. ويتم تحضير ميثيل السليولوز تجارياً بتفاعل كلوريد الميثيل أو داي ميثيل سلفات مع سليولوز قلوي في نظام طين سائل قلوي عضوي بالعملية المستمرة أو بنظام الوجبات. ويستعمل ميثيل سليولوز كسائل جل، ومركب يضبط اللزوجة، وفي الطلاءات الصيدلانية، وفي الإضافات الغذائية.

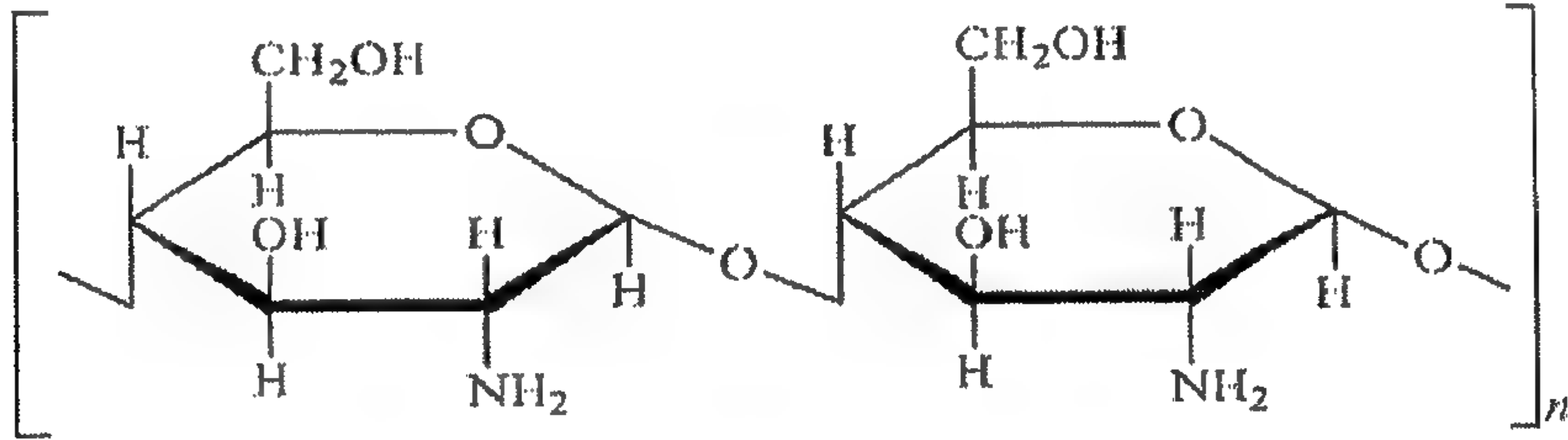
هيدروكسي بروبيل ميثيل سليولوز: Hydroxypropylmethylcellulose(HPMC)

يعتبر هذا المركب واحد من إثثيرات السليولوز المخلوطة، ويتم تحضيره بتفاعل السليولوز القلوي مع كلوريد الميثيل وأوكسيد البروبيلين في وسط طيني سائل (روبة). وتتغير ظروف التفاعل تبعاً للتركيب رغم التفاعلية الكبيرة لكلوريد الميثيل. ويعتبر المركب من المواد النشطة

فى عمليات ضبط اللزوجة وذلك بالمقارنة بإيثيرات السليولوز التقليدية. ويستخدم البوليمر فى المجالات الصيدلانية والصناعات الغذائية وفى تطبيقات الطلاءات.

سلفات وفوسفاتات السليولوز: مشتقات تذوب فى الماء تحضر بتفاعل الكحول/الماء/مخاليط عضوية مخففة لحامض الكبريتيك أو الفوسفوريك. ومشتقات الفوسفات تستخدم كمادة إعاقة للنيران.

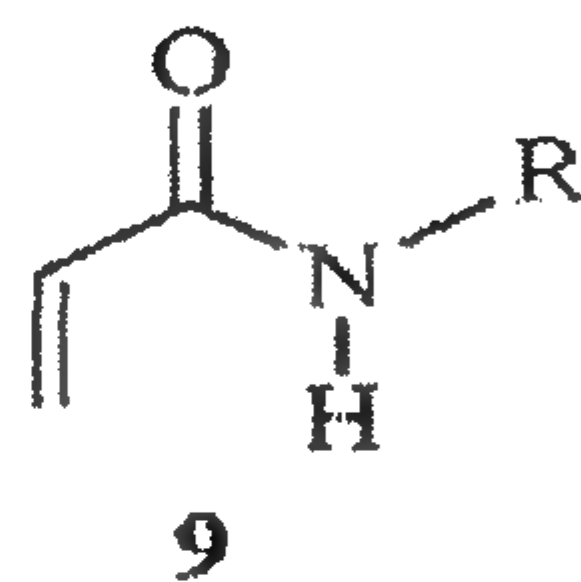
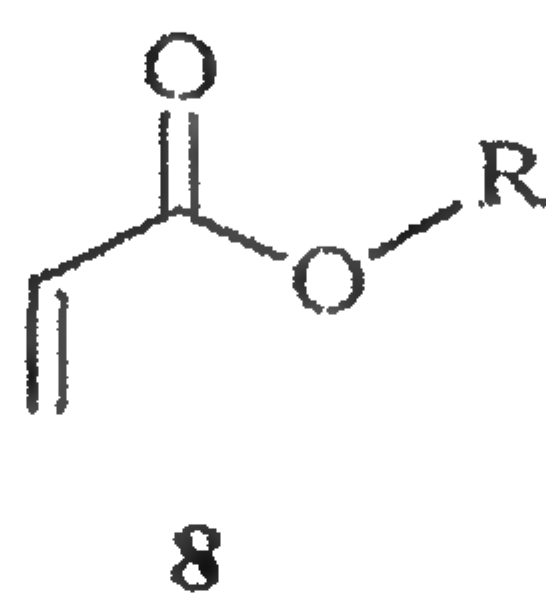
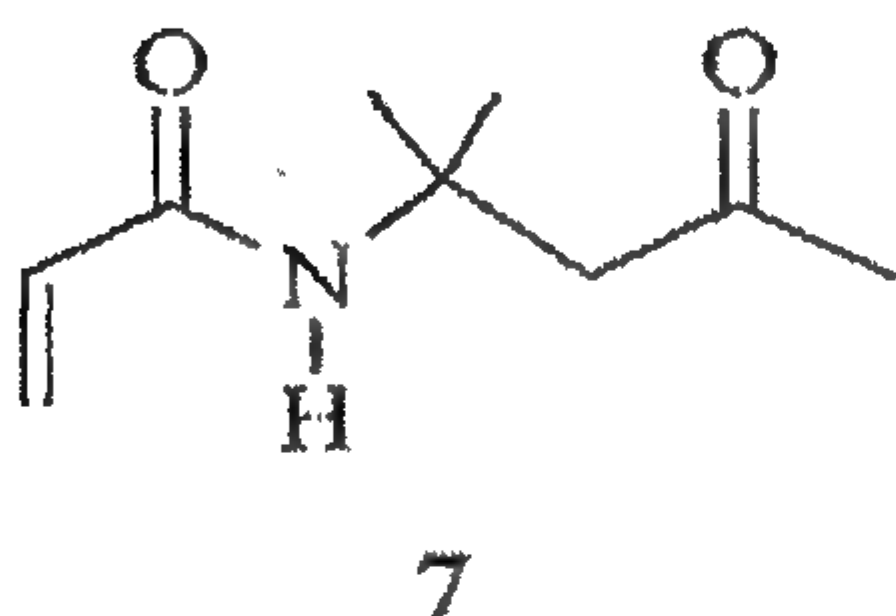
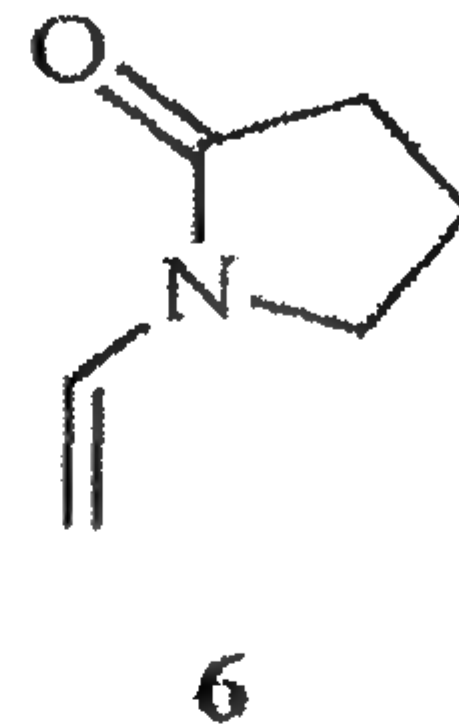
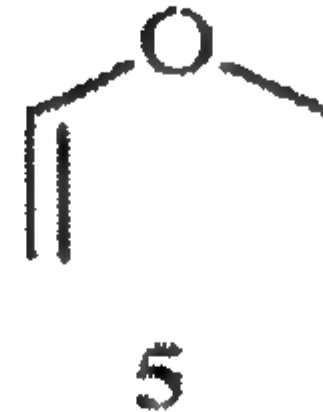
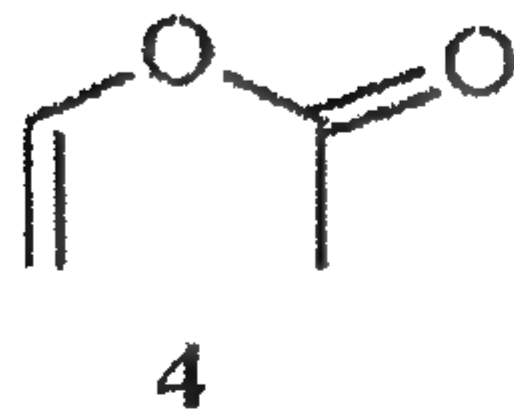
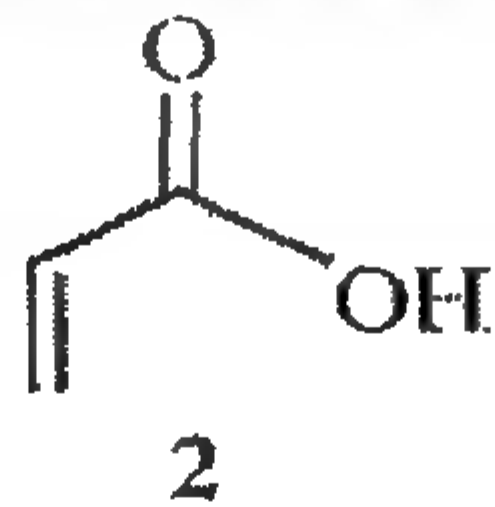
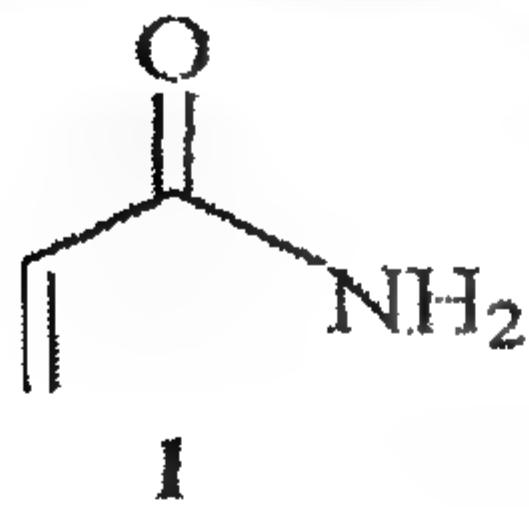
مشتقات الكيتين والكيثوسان: مركب الكيتين عبارة عن بوليمر عالى الوزن الجزيئى، لا يذوب فى الماء، وهو يمثل المادة الهيكلية للحيوانات اللافقارية. ويتم استرداد المركب والحصول عليه من هيكل الجمبرى والمحار والكابوريا. كما تعتبر الفطريات مصدر تجارى هام للكيتين. ويمكن تحويل الكيتين إلى مركب الكيوسان بعملية الأستلة الكاملة أو الجزئية وهو مركب يذوب فى الماء يستخدم فى علاج الجروح وكغطاء واقى طبى، كما يدخل فى الكثير من التحضيرات الطبية والأدوية، وفى مجال تكنولوجيا الأغشية، وفى تغذية الحيوانات.



تركيب مركب الكيوسان.

البوليمرات الغير عضوية التى تذوب فى الماء: يتكون مركب بولى حامض ميتافوسفوريك بنزع الماء الذى يكون تحت السيطرة لمركب NaH_2PO_4 . أما مركب صوديوم هيكساميتافوسفات الأقل فى الوزن الجزيئى فهو متوفر تجارياً. كما يمكن تحضير نظيرة العالى الوزن الجزيئى بكاتيونات عديدة. أما البوليمرات الأخرى الغير عضوية والأكثر وفرة فهى بولى حامض السليسيك وأملاح الصوديوم والبوتاسيوم الخاصة بهما، وهى مركبات عالية التفرع وعالية اللزوجة. ولقد استخدمت المحاليل المائية للسليكات كمادة خام لصناعة زجاج النوافذ والألياف الزجاجية العازلة.

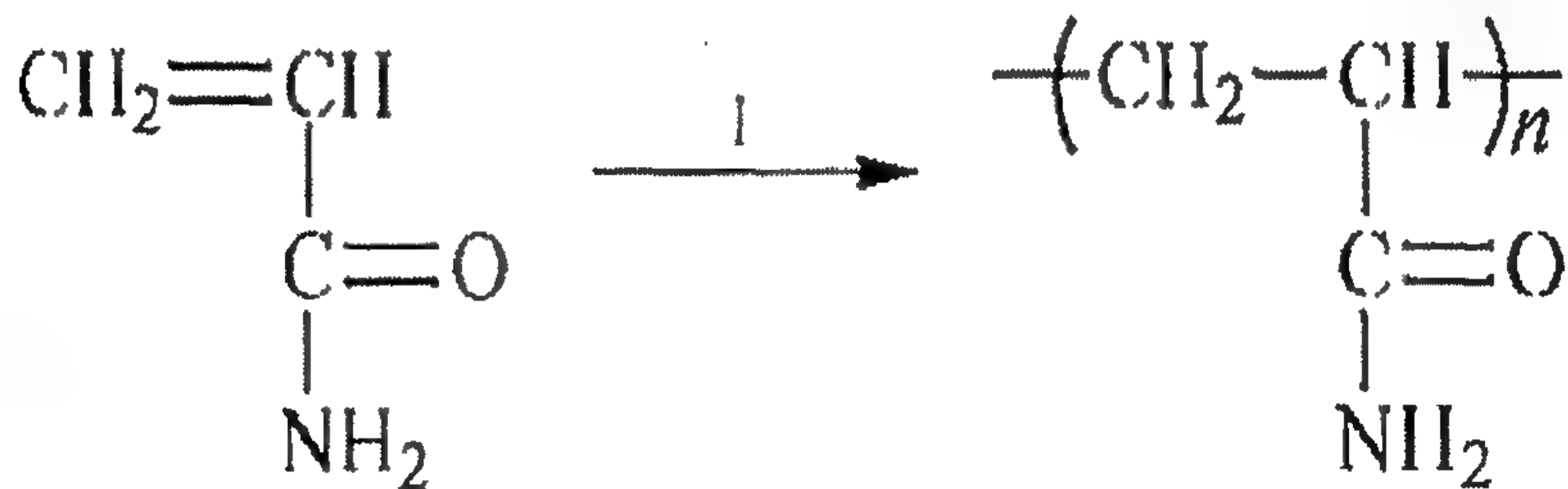
البوليمرات الغير أيونية: يتوفر العديد من المونوميرات الغير أيونية ومن بينها تلك المركبات الموضحة بالشكل التالى:



أمثلة لمونوميرات غير مشحونة تستخدم في تصنيع
وتحضير الكوبوليمرات التخليقية الغير أيونية.

ولقد استخدمت هذه المونوميرات لتحضير عدد كبير من الكوبوليمرات القابلة للذوبان في الماء. وترجع قابلية الذوبان في الماء كنتيجة للتركيز العالي من مجموعات وظيفية قطبية (روابط هيدروجينية) على الوحدات المتكررة. وأهم البوليمرات التجارية الموجودة مبنية على الأكريليك، أو أكسيد الفينيل.

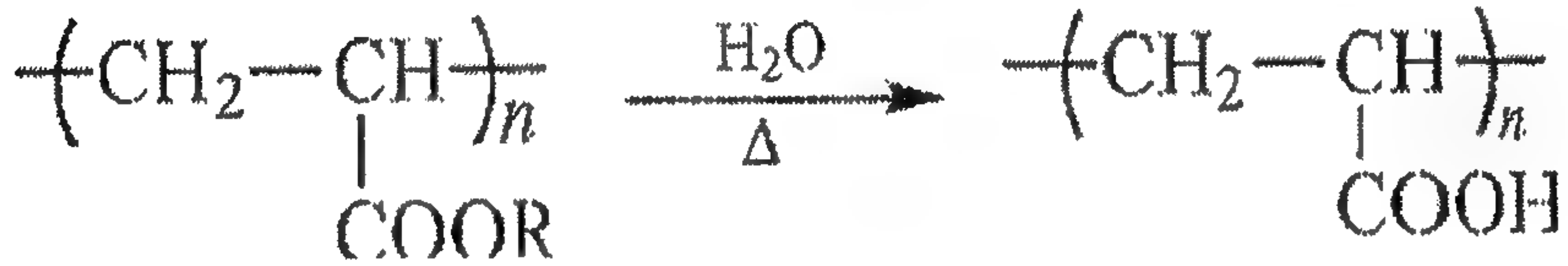
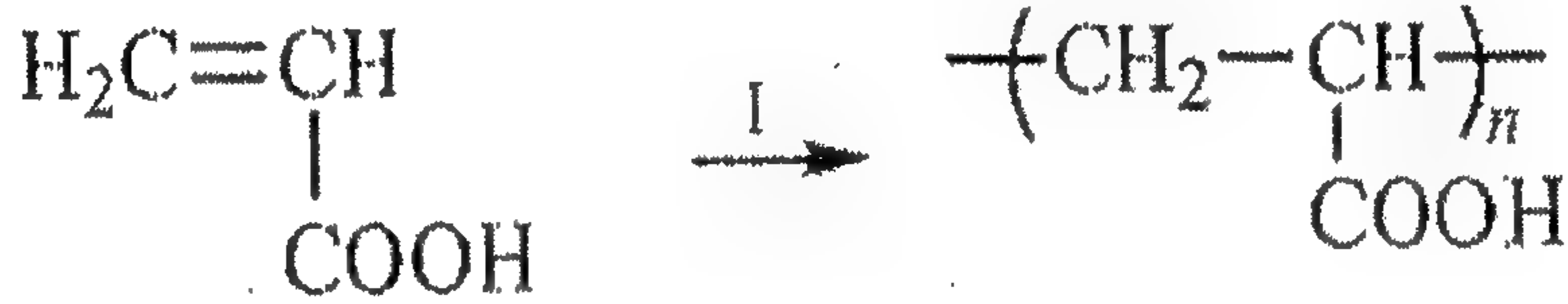
بولي أكريل اميد: يمكن بلمرة اكريل أميد (AM) ببوادىء الجذور الحرة مثل مركبات الآزو، والتقطير بالارتجاع Redox، والعوامل المساعدة، والضوء، والأشعاع.



بلمرة الأكريل اميد.

ويعتبر هذا المونومير فريداً بين مونوميرات الفينيل والأكريليك بسبب إمكانية بلمرته إلى أوزان فائقة الوزن الجزيئي. وتعزى هذه الخاصية إلى سهولة تنقية المونومير. ويمكن عزل البوليمرات السائلة عادة بالترسيب أو بالفصل الغشائي/التجميد الجاف. ومع ذلك فإن المنتجات الصلبة صعبة الأذابة، وأمكن حل هذه المشكلة حديثاً بإكتشاف مستحلبات الماء- في الزيت للبولي أكريل أميد والتي تنقلب بإضافة مخفض توتر سطحي قابل للذوبان في الماء لتعطى مستحلب زيت- في الماء ويمكن أن تذوب البوليمرات الناتجة بسهولة في الماء. ويشترط أن يتم الانقلاب بشكل تام حتى لا يحدث فقد لنشاط البوليمر.

بولى حامض الأكريليك: يمكن تحضير بولى حامض الأكريليك PAA بالبلمرة المباشرة للجذور الحرة في محلول مائي، أو ببلمرة الترسيب في البنزين. ومن المعتاد استخدام الكحولات والميركبتانات عوامل انتقال السلسلة لتنظيم الوزن الجزيئي للبوليمر. ويمكن تحضير PAA كذلك بتحلل بولى الكيل اكريلات.

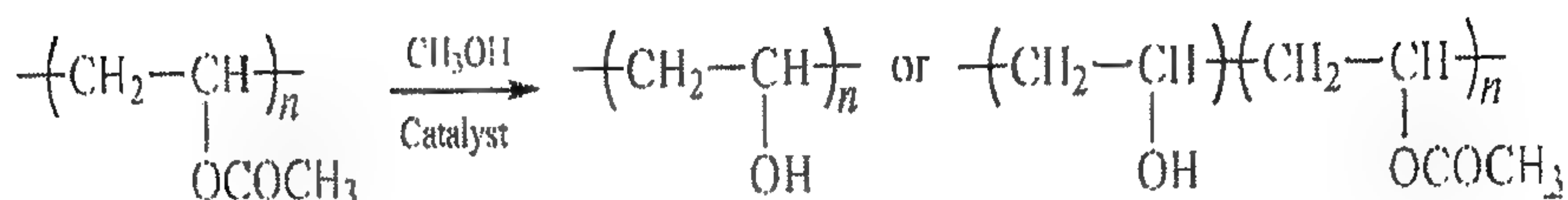
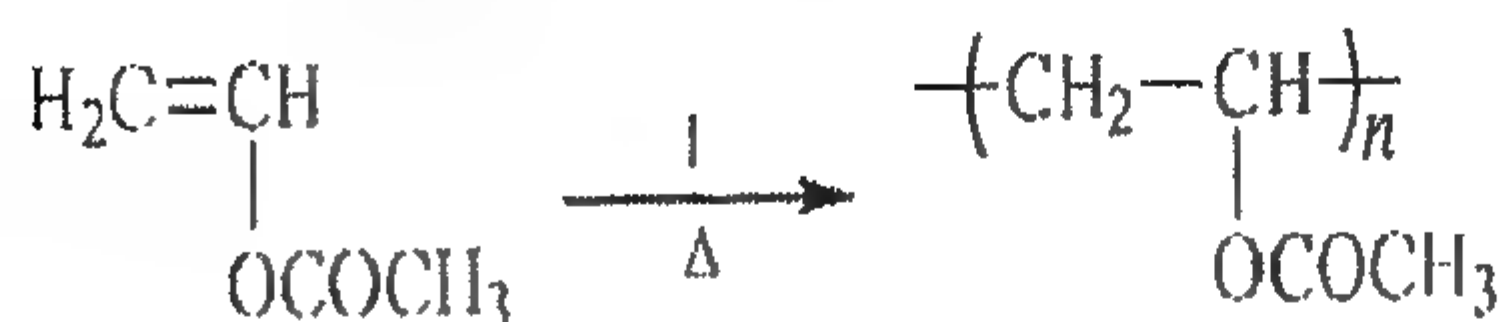


تحضير بولى حامض الأكريليك بالبلمرة المباشرة، أو بتحلل البولى أكريلات.

ويستخدم بوليمر PAA كمادة مغلظة للشبكات، كما يستخدم في عمليات أسترداد الزيت، ومادة مشتتة لمركبات التلوين (البيجمينت)، ومادة تعويم، ومادة لاصقة. بولى أوكسيد الأيثيلين: يمكن تحضير مركب بولى أوكسيد الأيثيلين PEO ببلمرة فتح الحلقة لمونوميرات أوكسيد الأيثيلين. ويوجد البوليمر في صورة بودرة بيضاء حرة الأنسياب. وتصل درجة إنصهارها إلى 65م⁵ وتتراوح درجة انتقالها الزجاجى ما بين -45 إلى -53 م⁵. ويمكن تشكيلها كمادة بلاستيكية حرارية عند درجة الحرارة الأعلى من درجة حرارة أنصهارها بالقولبة أو بالثق. ويفضل إدخال مادة ملدنة إليها نتيجة لزوجة الأنصهار العالية الخاصة بها. ويذوب البوليمر تماماً عند درجة حرارة الغرفة.



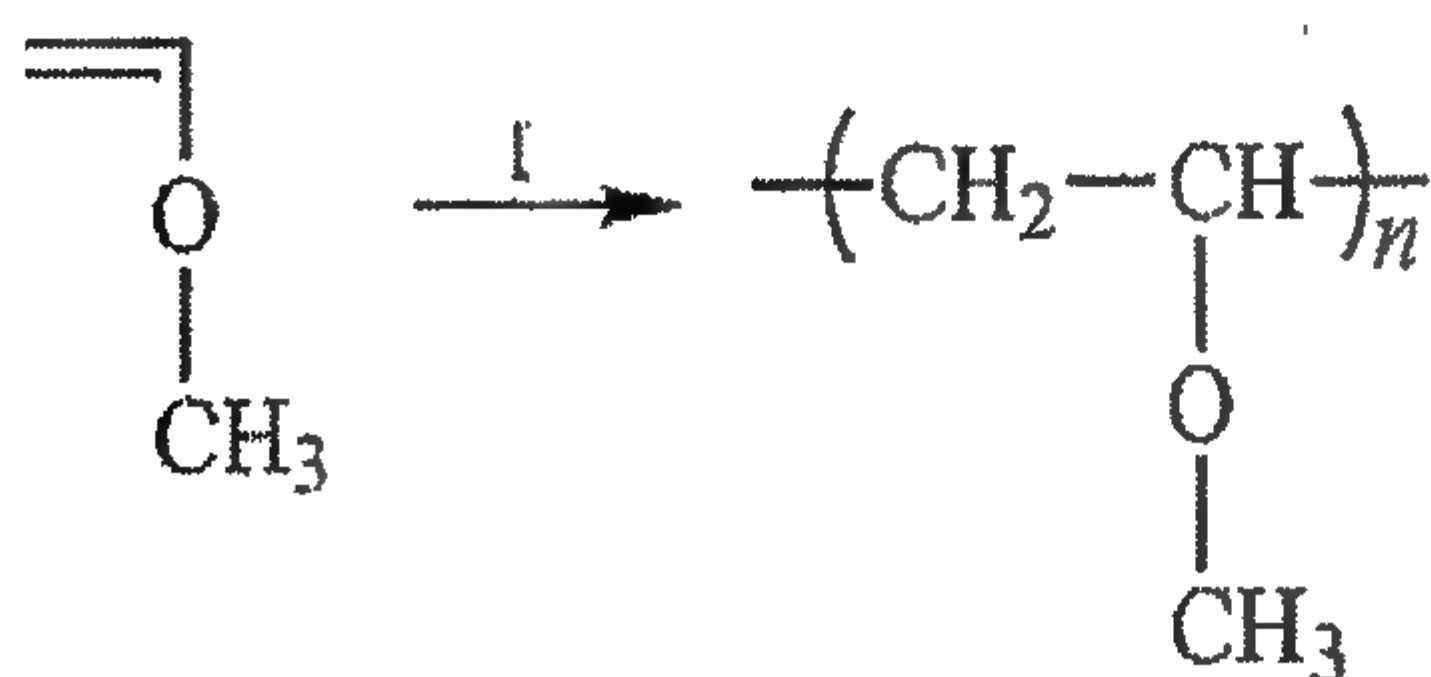
بولي فينيل كحول: يتم تصنيع بوليمر PVA بالمعالجة الكحولية والتحلل لبولي فينيل أسيتات والذي بدوره ينتج بدورة بلمرة الجذور الحرة لمونومير فينيل أسيتات .



. بلمرة فينيل أسيتات.

وتتم بلمرة مونومير فينيل أسيتات بتقنيات المحلول أو الكتلة أو المستحلب . ثم يذاب بولي فينيل أسيتات المتكون في مذيب مثل الكحول الميثيلي ويتم التحلل بواسطة عوامل مساعدة حامضية أو قاعدية . ولا يذوب بوليمر PVA في الكحول الميثيلي ويترسب ، ثم يرشح ويغسل ويجفف . وتعتمد خواص البوليمر على درجة المعالجة بالكحول وعملية التحلل وعلى لزوجة البوليمر والوزن الجزيئي . وتحسن الخصائص مثل مقاومة الشد والتمزق والأستطالة والمرونة بزيادة مدى التحلل المائي والمعالجة الكحولية ، وكذلك مع زيادة اللزوجة والوزن الجزيئي . والبوليمر له القدرة على تكوين الفيلم الرقيق المقاوم للشحوم والزيوت والمذيبات ، كما أن التغطية بالبوليمر لا تستلزم دورة تسوية لأن الفيلم الجاسيء يتكون بالتبخر ، والفيلم عديم النفاذية للغازات مثل الأوكسجين والنيتروجين وثاني أوكسيد الكربون والهيدروجين والهليوم وكبريتيد الهيدروجين . ولكن الفيلم يسمح بنفاذية بخار الماء والأمونيا . ويستخدم البوليمر في صناعة المواد اللاصقة المقاومة للتبلل في صناعة الورق ، وكمادة رابطة قوية في صناعة النسيج ، كما يستخدم مع العديد من المواد لتحويلها إلى صورة المستحلب مثل الزيوت النباتية والزيوت المعدنية والمذيبات والبلاستيك والشموع والراتنجات ، كما يستخدم مع تركيبات مستحضرات التجميل ، ويستخدم الفيلم في صناعة خيام الأوكسجين .

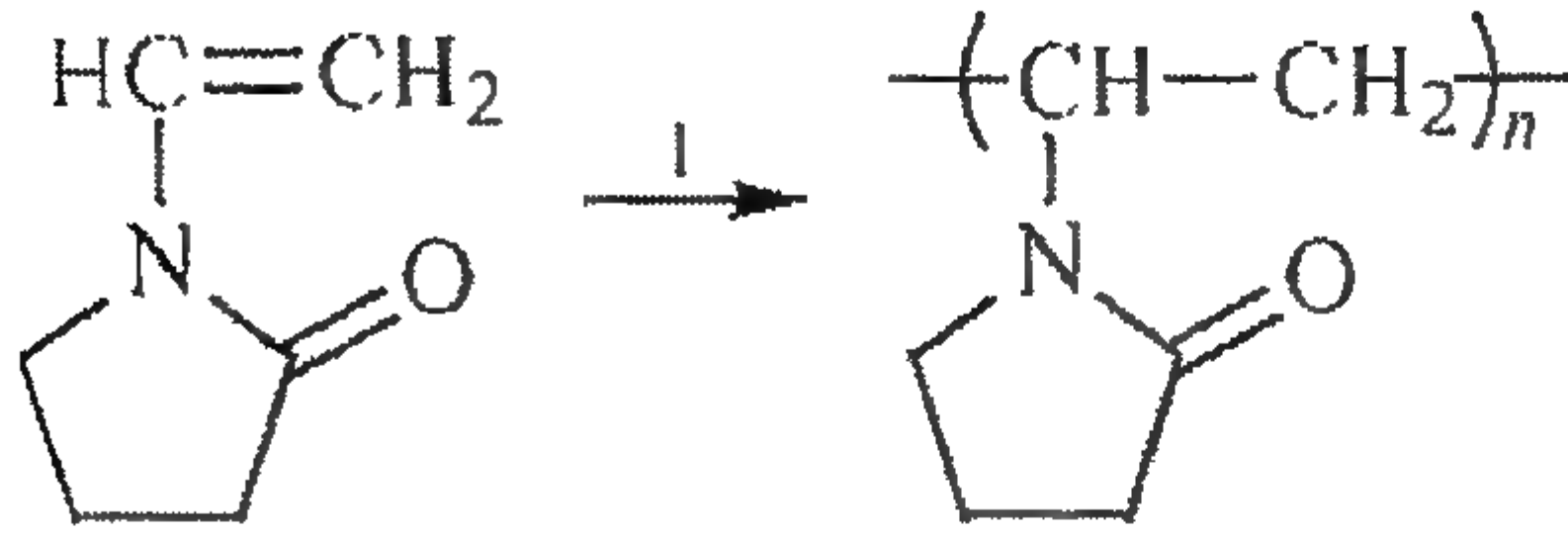
بولي ميثيل فينيل إيثير: قابليته عالية للذوبان في الماء وهو مشتق لميثيل إيثير لبولي فينيل كحول .



. بلمرة ميثيل فينيل إيثير .

Poly(N-vinylpyrrolidone): يتبلر مونومير Vinylpyrrolidinone (NVP)

تحت ظروف الجذر الحر عبر تقنيات الكتلة، والمحلول، والمعلق.



بلمرة مونومير Vinylpyrrolidinone (NVP)

يستخدم البوليمر في العديد من الصناعات مثل الصناعات الدوائية والصيدلانية ومستحضرات التجميل والنسيج والمشروبات الروحية والمواد اللاصقة والورق. على سبيل المثال، استخدم البوليمر لتخفيف وزيادة حجم بلازما الدم، وفي صناعة الأقراص الدوائية، كما يدخل في صناعة شامبوهات ورشاشات الشعر، وعامل مثبت في صناعة البيرة، كما يستخدم كمادة لاصقة ممتازة للزجاج.

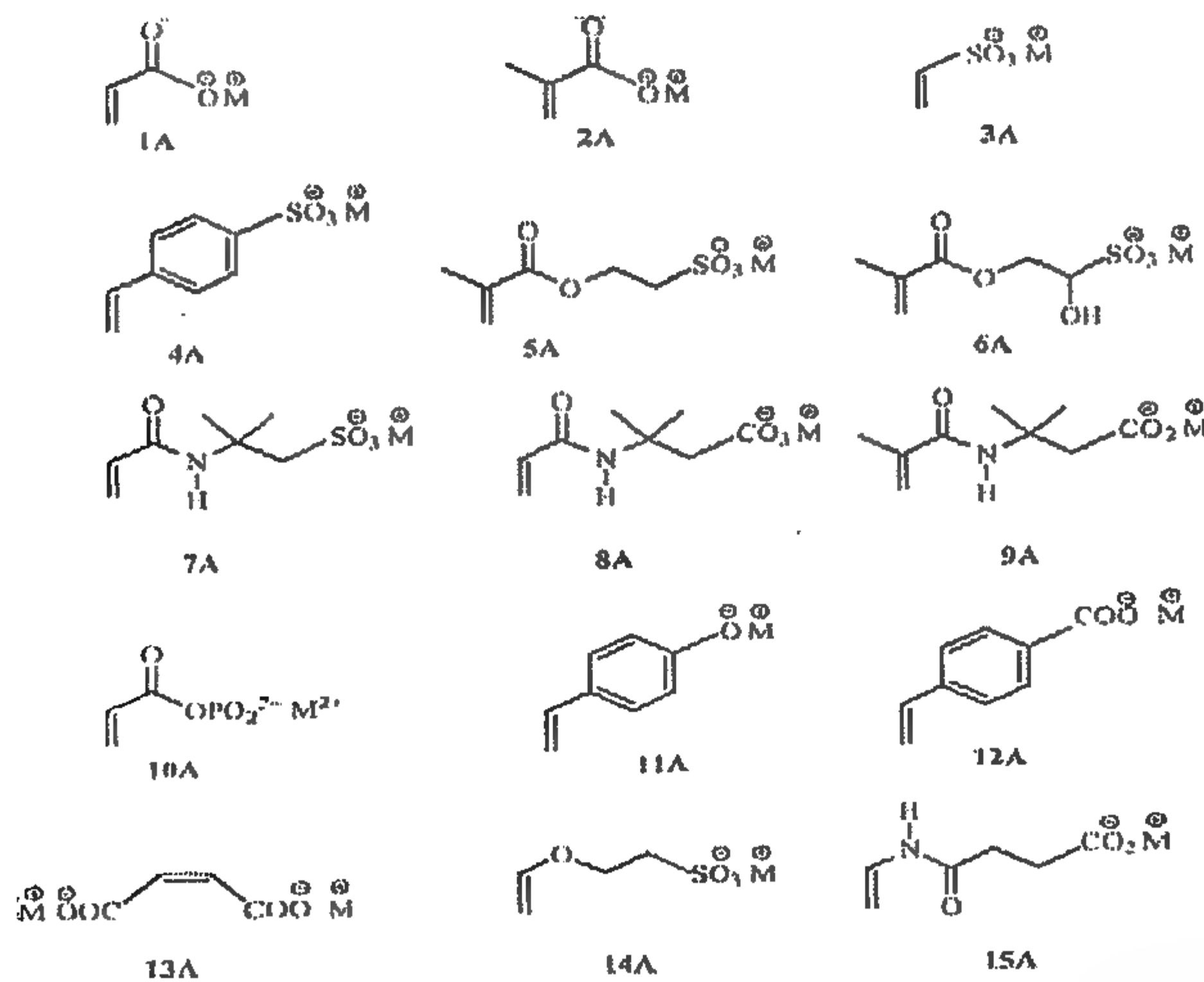
Polyelectrolytes: عبارة عن بوليمرات بها مجموعات فعالة نشطة ومشحونة

ملتصقة عبر السلسلة. وتقسم البوليمرات حسب الشحنة الكهربائية التي تحملها إلى

polyanions (سالبة الشحنة الكهربائية) أو polycations (موجبة الشحنة الكهربائية).

Anionic polyelectrolytes: يمكن تصنيع بولي حامض الأكرليك الأنيوني بالبلورة

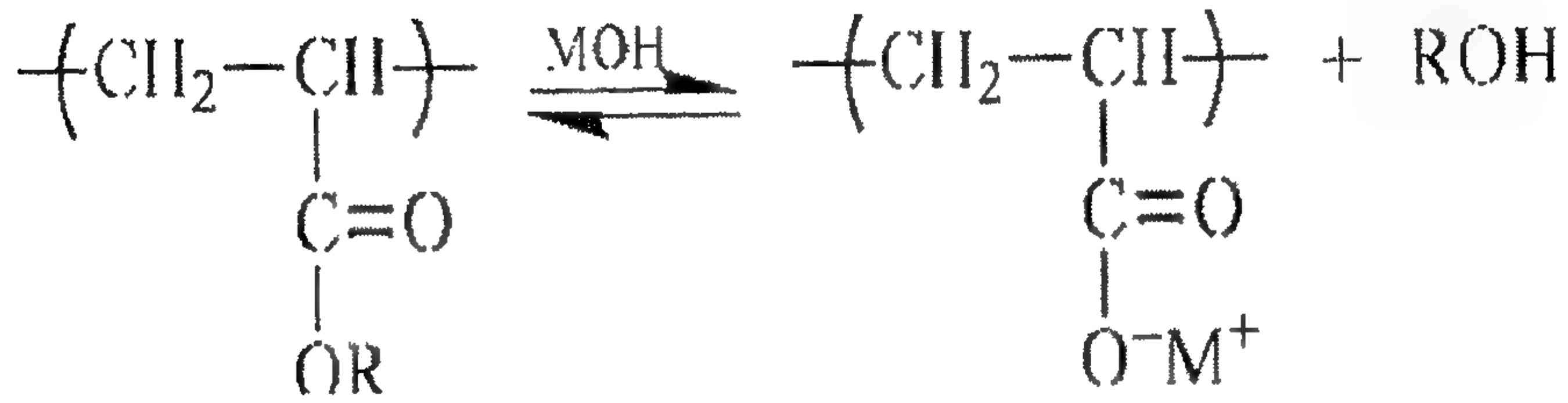
المباشرة كما هو موضح بالشكل التالي:



أمثلة للمونوميرات المستخدمة في تحضير البولي الكتروليتات الأنيونية.



ويتم في هذه الطريقة المباشرة إجراء بلمرة متجانسة لأملاح حامض الأكريليك، أو يمكن عمل copolymerization بلمرة مشتركة ببداية الجذر الحر في وسط مائي. أما الطريقة الثانية المستخدمة في التحضير فتتضمن إجراء تفاعل (تحلل مائي) تصبن لإنتاج بولي حامض الأكريليك الأنيوني كما هو موضح بالمعادلة التالية:



تحضير أملاح بولي حامض الأكريليك بتحلل بولي ألكيل أكريلات.

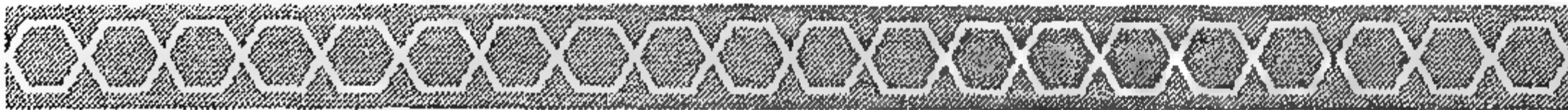
وتستخدم مركبات بولي حامض الأكريليك الأنيونية كمغلفات للبن النباتي latex وكيماويات في حقول الزيت، وكمواد مشتتة.

بولي حامض ميثا أكريليك وأملاحها: يستخدم العديد من الطرق في التحضير مثل التقطير بالأرتجاع في محلول مائي، بلمرة الجذر الحر بواسطة بيروكسيد الهيدروجين والبير سلفات. ويستخدم البوليمر في الطلاء، وكمادة لاصقة وفي عمليات الحفر، كما يدخل في مكونات المركبات المتصصة.

بولي حامض فينيل سلفونيك وأملاحها: يتم تحضيره بلمرة إيثيلين حامض السلفونيك أو أملاح الصوديوم الخاصة به تحت ظروف الجذور الحرة. وعند إضافة أملاح الصوديوم إلى الميثانول أو الدايميثانول يظهر راسب أبيض نقي في المحلول المائي. وأملاح الصوديوم والأمونيوم الخاصة به تذوب في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية، كما لا تذوب أملاح الكالسيوم.

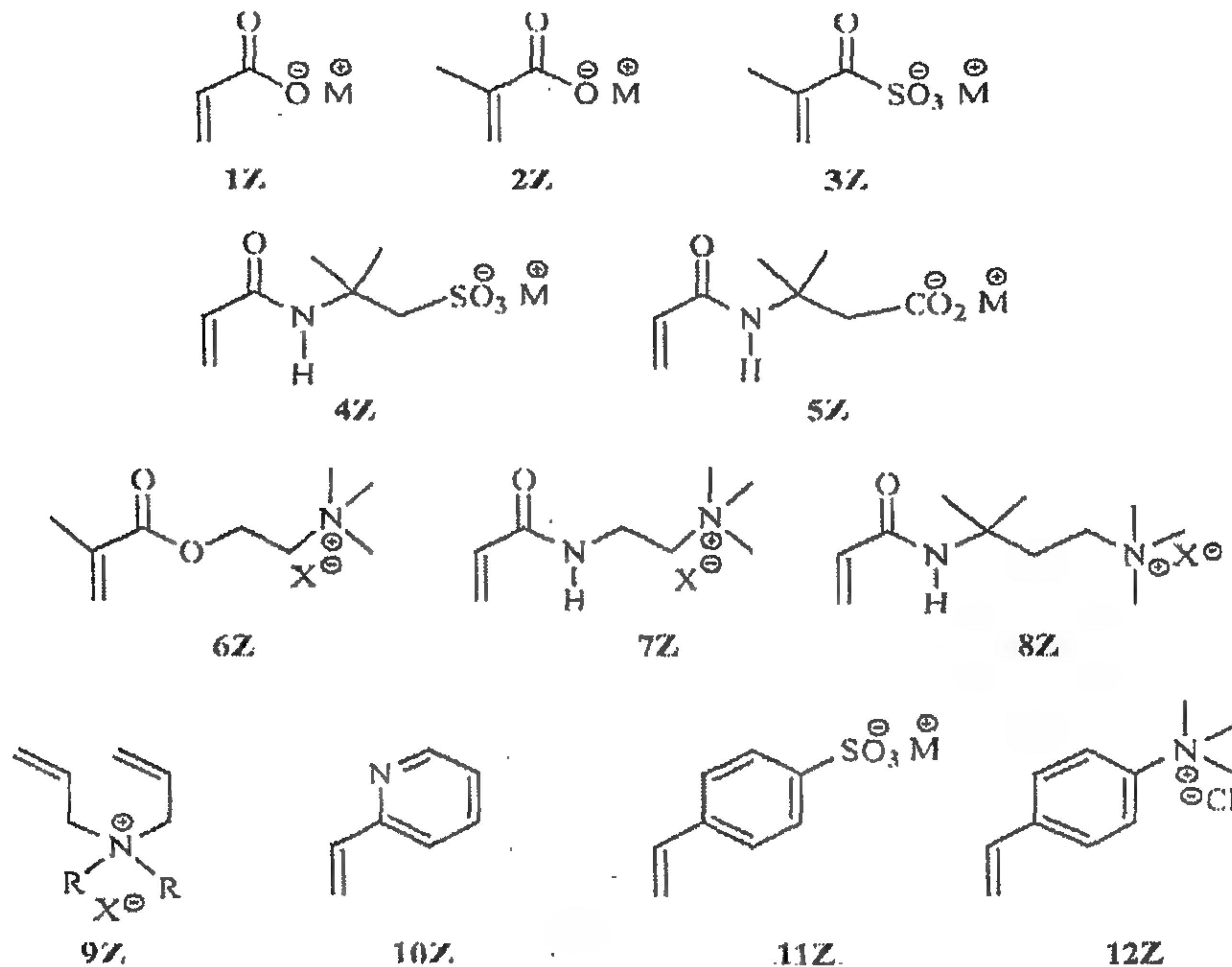
Cationic polyelectrolytes: تتميز بخواص فريدة من الكثافة وتوزيع الشحنات الموجبة عبر العمود الفقري للجزيئات الكبيرة وكذلك الوزن الجزيئي. وتستخدم في مجال معالجة المخلفات وصناعة الورق.

polyzwitterions : عبارة عن بوليمرات أمفوتيرية تذوب في الماء تحتوي على شحنات كاتيونية وشحنات أنيونية، ويمكن تقسيمها إلى قسمين هما:



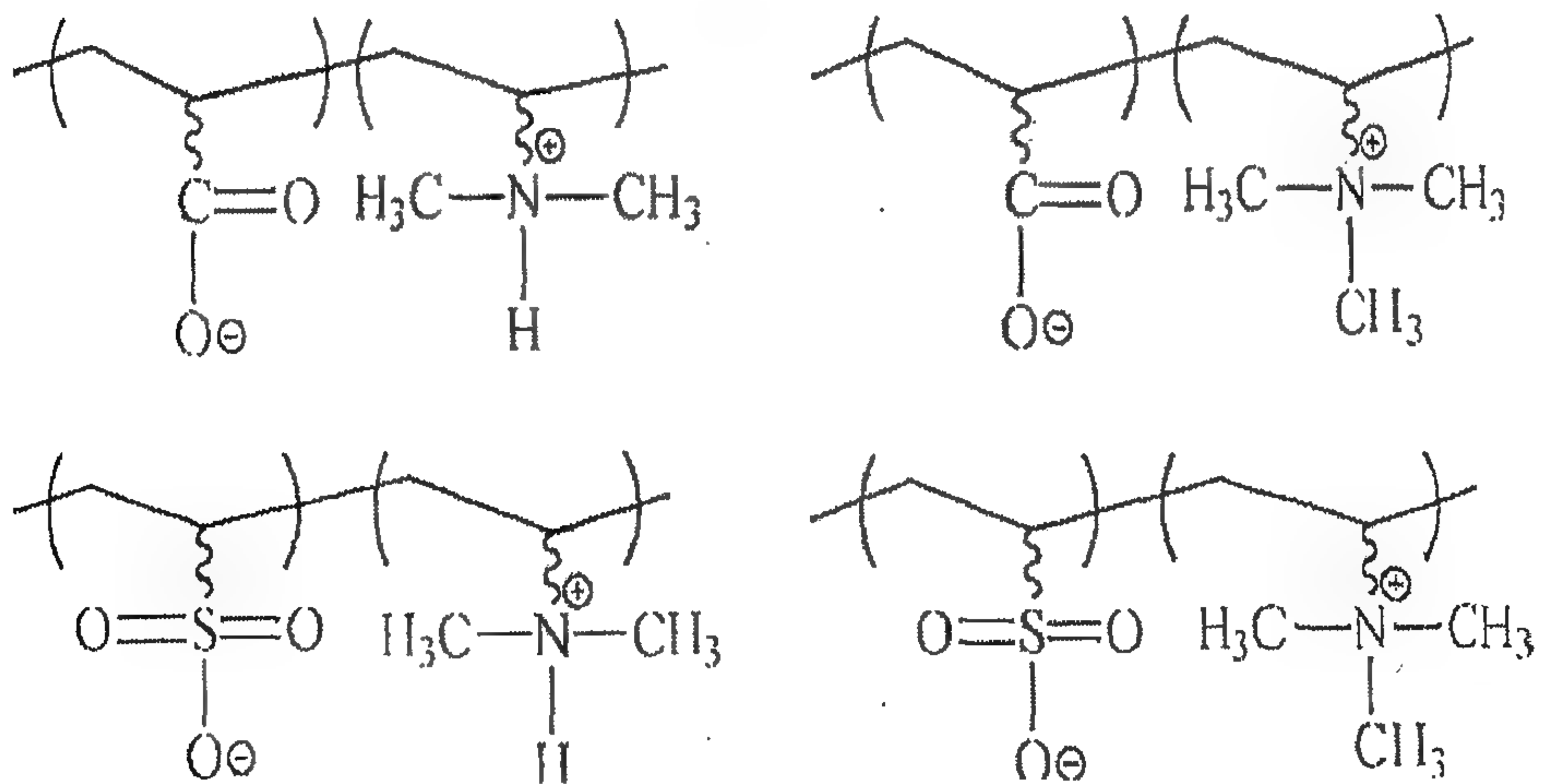
polyampholytes & polybetaines

ويتم تقسيم كل مجموعة منها إلى أنواع نوعية، كما هو موضح بالشكل التالي:



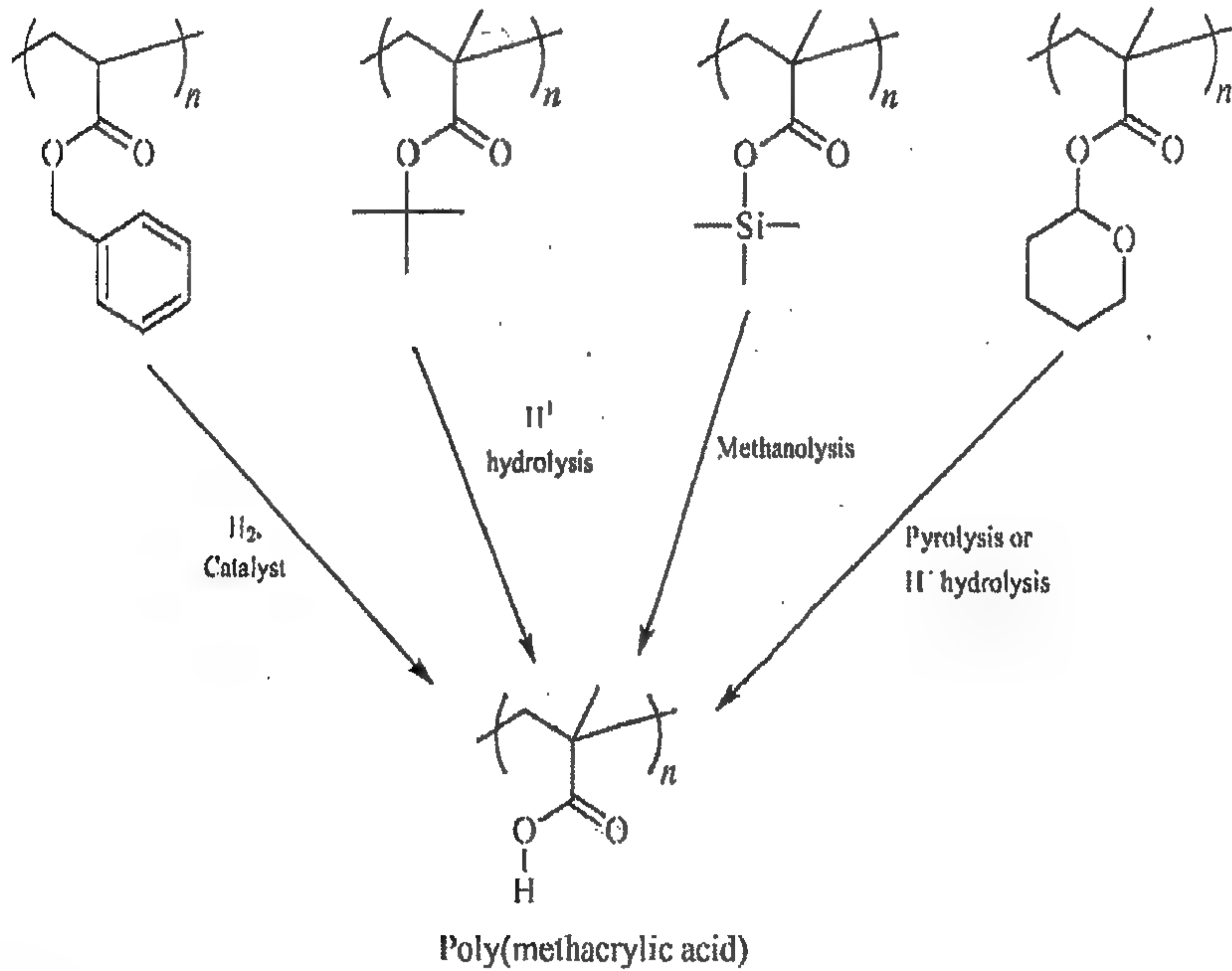
أزواج المونومير المستخدمة في تحضير polyzwitterions

وتستخدم المونوميرات السابقة في تحضير مركب polyampholytes



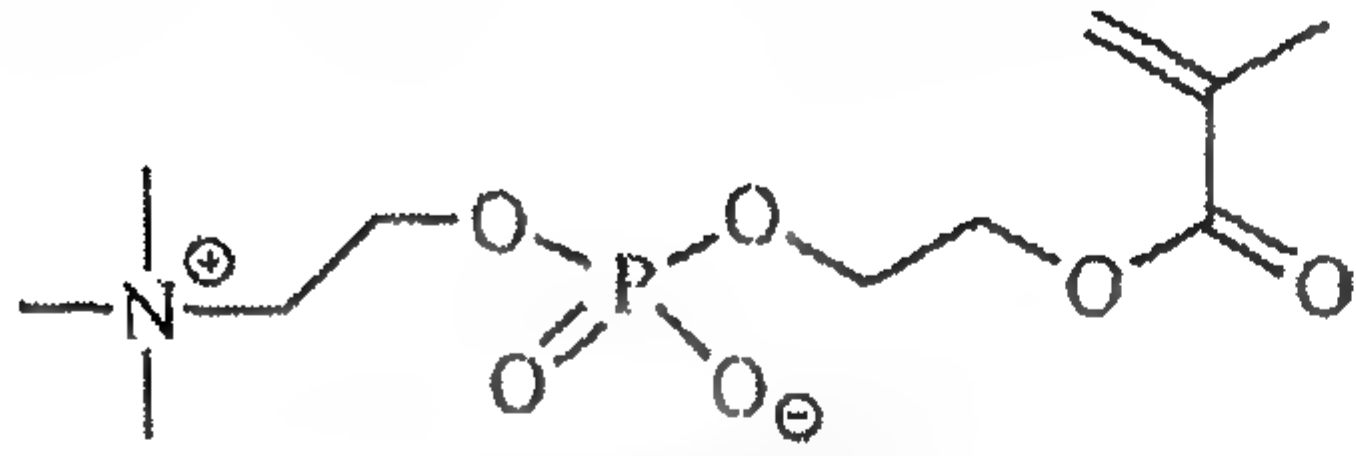
تركيب polyampholytes

Polyampholyte: عبارة عن مواد تستقر فيها الشحنات الأنيونية والكاتيونية في وحدات مختلفة. ونتيجة لهذا تكون هذه المواد إما متوازنة الشحنات الكهربائية، أو تكون غير متوازنة ويعتمد ذلك على النسبة المولية للمونوميرات الأنيونية/الكاتيونية. ويمكن تقسيمها إلى أربعة مجموعات: أ- تلك التي تكون فيها البقايا الأنيونية والكاتيونية متعادلة. ب- تلك التي تكون فيها البقايا الكاتيونية متعادلة ولكن البقايا الأنيونية تكون حساسة للتغيرات في PH. ج- تلك التي تكون فيها الشحنات الأنيونية متعادلة ولكن البقايا الكاتيونية تكون غير حساسة للتغيرات في PH. د- تلك التي تكون فيها البقايا الأنيونية والكاتيونية غير حساسة للتغيرات في PH. ويمكن تحضير مركبات **Polyampholyte** بالبلورة المشتركة المباشرة للمونوميرات الكاتيونية والأنيونية في أوساط مائية، ومن خلال بلورة الجذر الحر. ويلاحظ أنه في حالة البلورة الأنيونية يجب استعمال مونوميرات محمية من الحامض، كما هو الحال مع حامض ميثا أكريليك **MMA**. ويستعمل مونوميرات محمية عديدة لأدخال بقايا **MMA** مع 2-تتراهيدروبيرانيل ميثا أكريلات **2-tetrahydropyranylmethacrylate** لجعلها أكثر كفاءة.

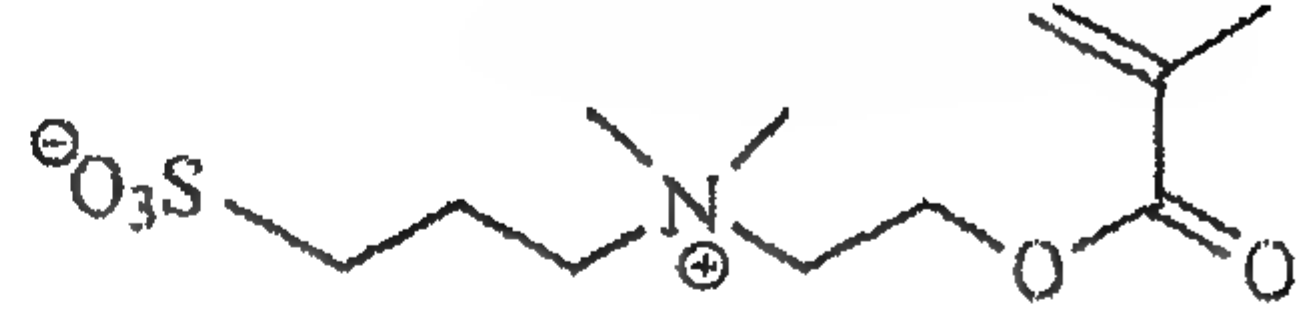


الحماية الكيميائية المستخدمة لإنتاج حامض بولي ميثا أكريليك وأملاحه.

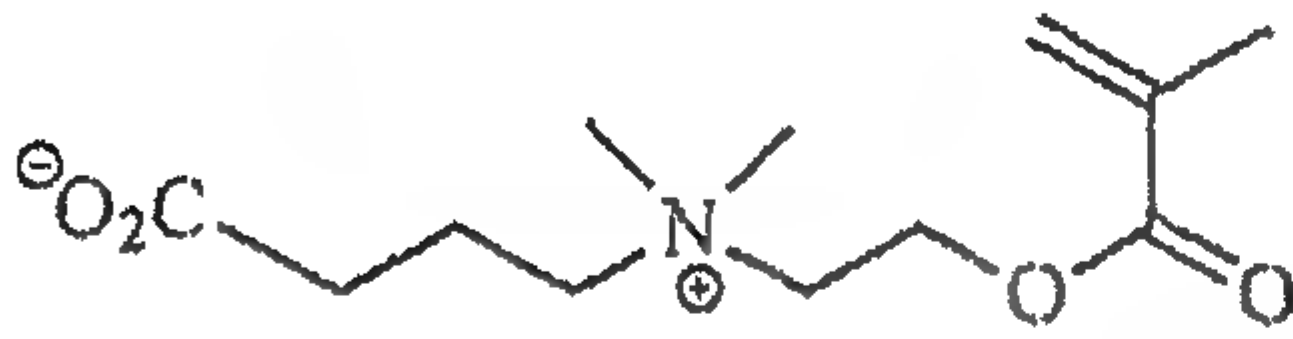
Polybetaines: عبارة عن مواد تكون فيها الأجناس الوظيفية الأنيونية والكاتيونية جزء من نفس الوحدة، كما هو موضح كالتالي:



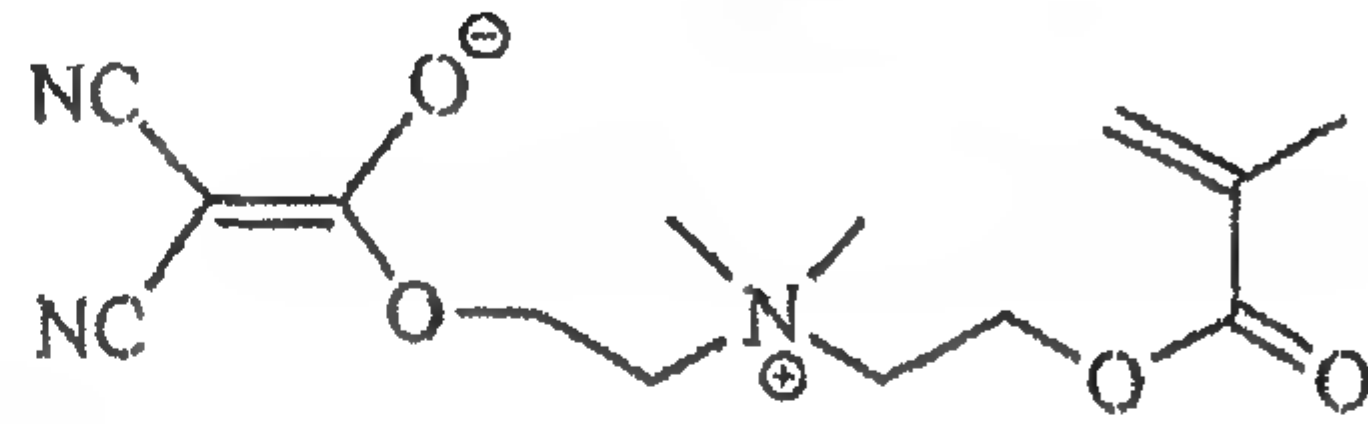
A phosphobetaine



A sulfobetaine



A carboxybetaine



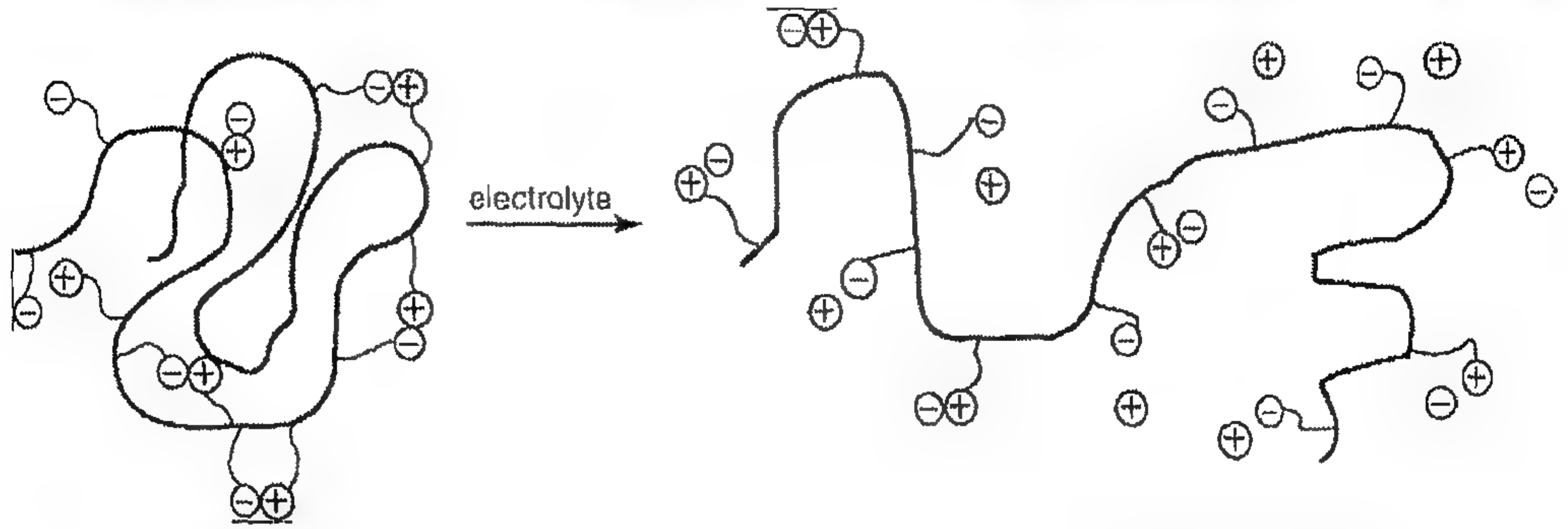
An ammonium alkoxydicyanoethenolate

التركيبات العامة لببتينات مبنية على الميثا أكريليك.

ونظراً لأن البقايا الأنيونية تكون مساوية تماماً لعدد البقايا الكاتيونية لذا تكون البقايا الكاتيونية في الببتينات البوليمرية من نوع الأمونيوم الرباعي. وتتنوع الوظيفة الأنيونية مما يؤدي لتقسيم الببتينات البوليمرية إلى سلفوبيتين (مجموعة سلفونية فعالة) وكربوكسي بيتين (مجموعة كربوكسيلات فعالة) وكذلك etheneolatebetaines (وهي مجموعة -dic-anoetheneolate فعالة). ويمكن تحضير مونوميرات الببتين بعدة طرق مختلفة، وبالنسبة لمركب سلفوبيتين، وهو الأكثر شهرة، يتفاعل مونومير يحتوى على بقايا أمين رباعي مع 1,3-propanesultone أو 1,4-butanessultone ليعطي sulfobetaine مونومير. ونجد أنه بطريقة مشابهة فإن الأمين الرباعي الفعال يمكن أن يتفاعل مع اصناف haloalkyl-sulfonate ويمكن تحضير مونوميرات كربوكسي بيتين بطرق مختلفة كما هو موضح كالتالي:



588



شكل (166) مخطط يوضح استجابة مركب Polyampholyte عند اضافة الكتروليت.

وتستخدم بوليمرات polyelectrolytes في معالجة المجارى ، وكعامل تجلط ، وفي التعويم ومع سوائل حفر الآبار ، وكمواد مساعدة في استرداد الزيوت .

بلاستيك بقوة الصلب : تجمع ما بين قوة الصلب وشفافية الزجاج وخفيه البلاستيك ، تلك هي خصائص المادة التي تم تخليقها في معامل جامعة ميشيجان ، وهي نوع من أنواع البلاستيك المركب ولكنه يتميز بقوته التي تنافس الصلب في صلابته مع احتفاظها بخفيه الوزن والشفافيه المعهوده في البلاستيك . وتتركب هذه النوعية الجديدة من البلاستيك من طبقات وشرائح ميكروسكوبيه من الطفل (الطين) مع البوليمرات القابله للذوبان في الماء من خلال عمليه كيميائيه يدخل فيها الغراء الأبيض . أطلق عليها عليها مسمى بلاستيك الصلب حيث يتوقع أن تستخدم في إنتاج دروع للجنود وأفراد الأمن ومركباتهم أخف وأقوى مما هي مستخدمه الآن . ولا يتوقف استخدامها عند التطبيقات العسكريه ، بل تتعداها الي التطبيقات متناهيه الصغر مثل الأجهزة فائقة الدقه Micro-electro-mechanical Devices والحساسات الطبيه والحساسات المستخدمه في الطائرات الموجهة عن بعد .

((تم بحمد الله))

المراجع

المراجع العربية

- 1 - د- عمر عبد الله حسين الهزازي - كيمياء البوليمرات - جامعة أم القرى - قسم الكيمياء.
- 2 - تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات - د. كوركيس عبد آل آدم - د. حسن علي كاشف الغطاء - وزارة التعليم العالي والبحث العلمي - المديرية العامة للتعريب - كلية العلوم - جامعة البصرة - الطبعة الأولى
- 3 - توفيق قسام وفوزي عوض ويحيى حمود، فيزياء المواد (منشورات جامعة دمشق المطبعة الجديدة 1991).
- 4- حسن كلاوى ويحيى وليد البزرة وفؤاد صالح، الكيمياء الفيزيائية (مترجم) (المركز العربي للتعريب والتأليف والترجمة والنشر بدمشق 1996).
- 5- حسن كلاوى، «عالم البلورات السائلة (الحالة الرابعة للمادة)» ، مجلة عالم الذرة 27 (أيلول/تشرين الأول 1993).
- 6 - بيتر وايزمان- المدخل إلى الكيمياء العضوية الصناعية- ترجمة د. يحيى، د. قنديل - مطبعة جامعة حلب - 1983م.
- 7 - د. على الأشرم - اللدائن وخواصها التكنولوجية - دارالراتب الجامعية - بيروت - لبنان - الطبعة الأولى 1994-

المراجع الأجنبية

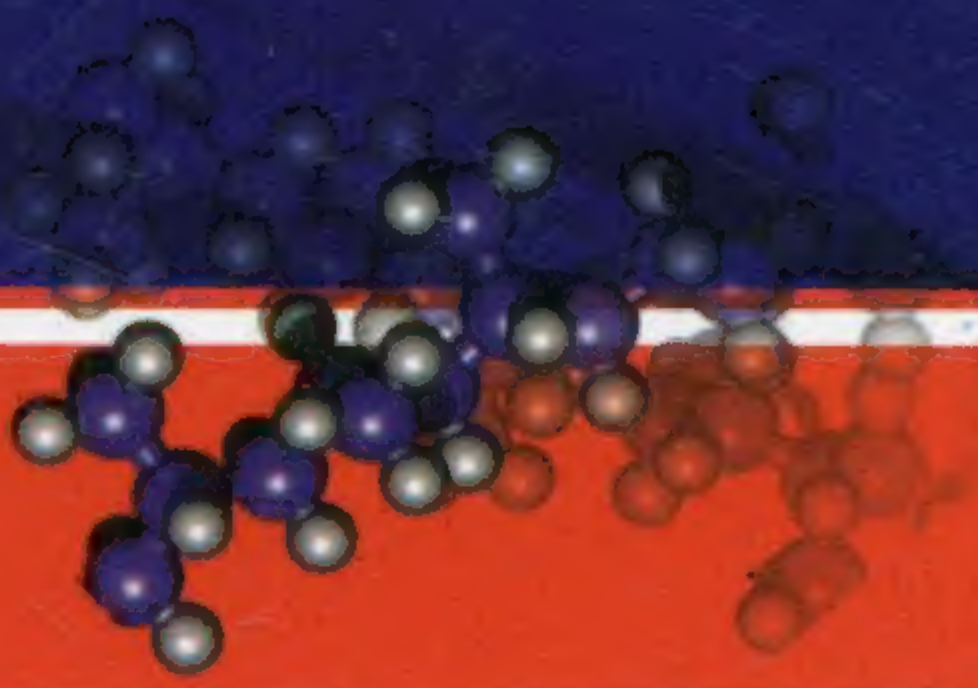
- 1-Rosato, Dominick V.; Rosato, Donald V.; Rosato, Matthew V. (2004), Plastic product material and process selection handbook, ^ Chemical Engineering – Polyester Information Platform
- 2- Billmeyer, F, Textbook of Polymer Science, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., NY (1971).
- 3-Braun, D, Simple Methods for Identification of Plastics, Macmillan Publishing Co. Inc., NY (1982).
- 4 - Handbook of Chemistry and Physics, 65th ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, FL (1985).
- 5 -Modern Plastics, Encyclopedia, Mid-October 1990 Issue, Volume 67, Number 11, McGraw Hill, Inc., Hightstown, NJ (1990).
- 6-Polymer Chemistry, American Chemical Society (1986). Polymer Chemistry, National Science Teachers Association (1989).
- 7-Shakhashiri, B, Chemistry Experiments I, University of Wisconsin Press, Madison, WI (1983).
- 8-Smith, William F, Foundations of Materials Science and Engineering, McGraw Hill, NY (1993).
- 9-«Waste Solutions,» Modern Plastics, April, (1990).
- 10 - Daniels AU, Chang MKO, Andriano KP, et al., «Mechanical Properties of Biodegradable Polymers and Composites Proposed for Internal Fixation of Bone,» J Appl Biomat, 1:57- 78, 1990.
- 11-. U.S. Absorbable and Erodible Biomaterials Products Markets, Frost & Sullivan report, chap 10, Mountain View, CA, Frost & Sullivan, 1995.
- 12-. Goupil D, «Sutures,» in Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, and Lemons JE (eds), New York, Academic Press, pp 356-360, 1996.
- 13-Edwark W.Duek,plastics &Rubbers-Butter-worth-London-1971. Fred W.B.illmeyer,Hr;Text Book of polymer science -2nd edition-john wiely&sons.inc.london-1971.

فهرس

3	مقدمة الكتاب
7	الفصل الأول: مقدمة في علم البوليمرات
93	الفصل الثاني: تسمية البوليمرات
111	الفصل الثالث: أنواع البوليمرات وأساس تسميتها
159	الفصل الرابع: العوامل المحددة لصفات البوليمر
167	الفصل الخامس: التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات
181	الفصل السادس: البلمرة التكثيفية
201	الفصل السابع: البلمرة بالأضافة
221	الفصل الثامن: البلمرة الأيونية
229	الفصل التاسع: البلمرة الحلقية
237	الفصل العاشر: البلمرة المشتركة
245	الفصل الحادى عشر: عمليات البلمرة والوزن الجزيئى للبوليمرات
261	الفصل الثانى عشر: أنظمة تحضير البوليمرات
279	الفصل الثالث عشر: حالات التحول الحرارى فى جزيئات البوليمرات
291	الفصل الرابع عشر: خواص البوليمرات وتحليلها
319	الفصل الخامس عشر: اختبارات تمييز البوليمرات
343	الفصل السادس عشر: الخواص الفيزيائية للبوليمرات
365	الفصل السابع عشر: الخواص الميكانيكية للبوليمرات
387	الفصل الثامن عشر: البوليمرات الصناعية
409	الفصل التاسع عشر: الاستخدامات العملية للبوليمرات
417	الفصل العشرون: أنواع البلاستيك الرئيسية واستخداماتها
483	الفصل الواحد والعشرون: الراتنجات الأساسية
523	الفصل الثانى والعشرون: البوليمرات القابلة للتحلل الحيوى (البيولوجى)
549	الفصل الثالث والعشرون: البلاستيك الموصل للكهرباء
563	الفصل الرابع والعشرون: البوليمرات القابلة للدوبان فى الماء
589	المراجع العربية والأجنبية:







البوليمرات

لا شك أن الانتشار الواسع في استخدام اللدائن أو ما يسمى بالبوليمرات، أحدث نقلة نوعية في عصرنا الحاضر، وجعله يتميز عن العصور الأخرى التي مر بها الإنسان منذ نشأته الأولى و الآن نحن نعيش عصر جديد ، فالكيميائيون قد أحدثوا ثورة في مجال صناعة البوليمرات و من الملامح الظاهرة لذلك أن قميصك مصنوع من البوليستر وحقبيبة الملابس مصنوعة من البولي فينيل، وأكياس وزجاجات اللبن مصنوعة من البولي إيثيلين، كما أننا نسير على سجاجيد مصنوعة من البولي بروبيلين، ونجلس على أثاث مصنوع من البولي ستيرين، وسيارتنا تسير على إطارات مصنوعة من البولي إيزوبروبين، ناهيك عن أجهزة الكمبيوتر التي تتغذى باسطوانات مصنوعة من البولي أسيتات الفينيل المرنة، وما ذكر مجرد أمثلة بسيطة لما نتعامل معه في حياتنا اليومية مع البوليمرات ، وما خفى واستخدم في الأمور الأخرى أكثر وأعظم والآن دعنا نعود إلى تلك السيارة المصنوعة بالكامل من البلاستيك ونقول بالطبع إن خفض الوزن هو أساس محاولة بناء سيارة اقتصادية في استهلاك الوقود وأقل تكلفة، كما يساعد على التخلص من مشكلة التآكل ، ولا أبالغ إذا قلت إن السيارات الأمريكية تحتوى على أكثر من خمسمائة كيلوجرام من البوليمرات (بلاستيك) بما في ذلك الدهانات واللواصق والاطارات والمشحمت والمفروشات، فليس هناك شئ من أدوات الاستخدام إلا ودخلت البوليمرات في صناعته وكذلك صناعة التغليف، وصناعة الدواء ، والأحذية ، وجميع أنواع الملابس والأثاث و المفروشات وأغلفة الأدوات الكهربائية ، وأدوات المطبخ و هياكل الأجهزة المنزلية ولعب الأطفال ، وأدوات الزينة والأكياس ذات الاستخدامات المختلفة ، وأرفف المكاتب والمطابخ ، وفي تعبئة المياه الأنابيب وغيرها.

إن التقدم الكبير في مجال الصناعات البتروكيميائية فتح الباب على مصراعيه لصناعة البوليمرات وأحدث نقلة نوعية في إنتاجها واستخدامها ويمتزج في الكتاب النظرية بالجوانب التكنولوجية التطبيقية ، كما يتعرض الكتاب للبوليمرات وعلاقتها بمشاكل البيئة والطرق المقترحة لحل هذه المشكلات.

و الكتاب يعد إضافة للمكتبة التكنولوجية الكيميائية العربية ... والله ولى التوف
كيميائى / محمد اسماعيل

Bibliotheca Alexandrina



1194139

ISBN 978 977 5029 97 3



9 789775 029973

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع الشيخ ريحان - عابدين - القاهرة

٢٧٩٥٤٢٢٩ ☎

www.sbhegypt.org

e-mail:sbh@link.net info@sbhegypt.org